

SÉRIE A, N° 2982

N° D'ORDRE : 3854

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Isaac SAMUEL

1^{re} THÈSE. — Méthode des polygones, procédé d'étude
graphique des déterminants. Applications
aux problèmes de chimie théorique.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 mars 1957 devant la Commission d'examen.

MM. L. de BROGLIE

LICHNEROWICZ

PRÉVOST

DAUDEL

Président.

} *Examineurs.*

Éditions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1958



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551516_0012

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **SAMUEL**

Prénom : **Isaac**

Date de la soutenance : 7 mars 1957

Numéro d'ordre : Série A 2982, N° 3854

1

SAMUEL (Isaac). — Méthode des polygones, procédé d'étude graphique des déterminants. Applications aux problèmes de chimie théorique. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1958, in-8°, 69 p., 36 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1957, Série A 2982, N° 3854.

2

SAMUEL (Isaac). — Méthode des polygones, procédé d'étude graphique des déterminants. Applications aux problèmes de chimie théorique. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1958, in-8°, 69 p., 36 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1957, Série A 2982, N° 3854.

3

SAMUEL (Isaac). — Méthode des polygones, procédé d'étude graphique des déterminants. Applications aux problèmes de chimie théorique. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1958, in-8°, 69 p., 36 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1957, Série A 2982, N° 3854.

4

SAMUEL (Isaac). — Méthode des polygones, procédé d'étude graphique des déterminants. Applications aux problèmes de chimie théorique. — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1958, in-8°, 69 p., 36 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1957, Série A 2982, N° 3854.

SÉRIE A, N° 2982

N° D'ORDRE : 3854

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Isaac SAMUEL

1^{re} THÈSE. — Méthode des polygones, procédé d'étude
graphique des déterminants. Applications
aux problèmes de chimie théorique.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 mars 1957 devant la Commission d'examen.

MM. L. de BROGLIE

LICHNEROWICZ

PRÉVOST

DAUDEL

Président.

Examineurs.

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1958



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
E. DARMOIS	T	Enseignement de l'Physique.	JUNG	T	Pétrographie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	WIEMANN	T	Chimie organique structurale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
JOB	T	Chimie générale.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	DESTOUCHES		Théories physiques.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	AMIEL	T	Chimie (P. C. B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	HOCART	T	Minéralogie.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.).
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	MAY		Biologie animale (P. C. B.).
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHOQUET	T	Calcul différent et intégral.
PLANTEFOL	T	Botanique.	FELDMANN		Biologie (P. C. B.).
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	GUINIER	T	Physique (P. C. B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JOST	T	Biologie (P. C. B.).
BOULIGAND	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	FORTET		Calcul des probabilités.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	SCHWARTZ		Méthodes mathématiques de la Physique.
WYART	T	Minéralogie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
TEISSIER	T	Zoologie.	MALAVARD	T	Aviation.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	NORMANT	T	Chimie (P. C. B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	BÉNARD	T	Chimie (P. C. B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	GÉLOSO		Chimie (S. P. C. N.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SOULAIRAC	T	Psychophysique.
FAVARD	T	Mécanique générale.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du globe.	MARÉCHAL		Optique théorique et appl.
M ^{le} COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHADEFAUD		Botanique.
P. DRACH	T	Zoologie.	DESTRIAU		Physique (M. P. C.).
KÄSTLER	T	Physique.	M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
ÉPHRUSSI	T	Génétique.	SALEM		Mathématiques générales
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.).	DEVILLERS		Anat. et Histol. comparées.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
LUCAS	T	Recherches physiques	FRANÇON		Physique (M. P. C.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
M. MORAND	T	Physique.	PISOT		Calcul des probabilités.
SOLLEILLET	T	Physique.	E. ROCH		Géologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SCHATZMAN		Astrophysique.
DANJON	T	Astronomie.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraph.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.	JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radio-activité.
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	LENNUIER		Physique (P. C. B.).
PETIT	T	Biologie maritime.	RIZET		Génétique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.
GALLIEN	T	Embryologie.	DIXMIER		Mathématiques (M. P. C.).
EICHORN	T	Biologie végétale (P. C. B.).	SOUCHAY		Chimie (P. C. B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P. C. B.).	AIGRAIN		Physique (P. C. B.).
M ^{le} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	BRUSSET		Chimie (P. C. B.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	M. LEVY		Physique théorique.
AUDUBERT	T	Electrochimie.	LENORMANT		Physiologie.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P. C. B.).
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	PIAUX		Chimie (P. C. B.).
THIERY	T	Mécanique appliquée.	BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	LEDERER		Chimie biologique.
QUELET	T	Chimie organique.	M ^{me} DUBREIL		Mathématiques.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	JACOTIN		Mathématiques (E. N. S.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	M ^{me} LELONG-FERRAND		Géologie (S. P. C. N.).
			BELLAIN		Physique (M. P. C.).
			COTTE	T	Chimie.
			DUBOIS J.		Zoologie (E. N. S.).
			LAMOTTE		Mécanique des fluides.
			LE ROLLAND		Chimie (P. C. B.).
			MICHEL		

Secrétaire Général C. MONIER.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Louis de BROGLIE pour le très grand honneur qu'il m'a fait d'accepter la Présidence du Jury et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués au cours de mon travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur LICHNEROWICZ pour l'intérêt porté à mes études et pour la bienveillance qu'il m'a témoignée en diverses occasions.

Monsieur le Professeur PRÉVOST a bien voulu s'intéresser à l'aspect chimique de mon étude. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur DAUDEL, Directeur du Centre de Chimie Théorique de France, de l'aide qu'il m'a apportée dans l'exécution de mon travail.

Je remercie également Messieurs CHALVET, LEFEBVRE, BRATOŽ, LAFORGUE, MOSER, VROELANT ainsi que Mesdames ROUX, ODIOT, Mademoiselle BRION et Madame BESNAIMOU pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec eux et tout particulièrement Messieurs GOUARNÉ et MASSE qui ont bien souvent accepté le travail ingrat du contrôle de mes calculs.

MÉTHODE DES POLYGONES, PROCÉDÉ D'ÉTUDE GRAPHIQUE DES DÉTERMINANTS. APPLICATIONS AUX PROBLÈMES DE CHIMIE THÉORIQUE

PAR

Isaac SAMUEL

INTRODUCTION

Considérons une matrice carrée complète d'ordre n . Soit M le déterminant correspondant et D son développement. Le tableau I montre à quel point la complexité de D augmente avec n .

Il nous a donc paru utile d'élaborer des méthodes de simplification du calcul de D en nous appuyant sur des propriétés particulières de certains déterminants. Afin de mettre ces propriétés en évidence, nous introduisons un procédé graphique : la méthode des polygones. Cette méthode, appliquée d'abord aux déterminants symétriques à éléments diagonaux égaux, est ensuite étendue au cas général. L'application de ce procédé, en visualisant et ordonnant les opérations, rend le calcul bien plus rapide et moins fastidieux.

TABLEAU I

n	Nombre	
	d'éléments de M	d'éléments de D
2	4	2
3	9	6
4	16	24
5	25	120
·	·	·
·	·	·
10	100	3 628 800

Nous faisons ressortir un fait déjà connu des chimistes théoriciens, à savoir que la symétrie de la figure permet souvent une simplification considérable du calcul par décomposition du déterminant en un produit de déterminants d'ordre inférieur. Désignons une telle méthode par méthode simplifiée et comparons-la au procédé ne tenant pas compte de cette simplification, que nous appellerons méthode complète.

Pour nous rendre compte des avantages de la méthode simplifiée, nous citerons le cas d'un déterminant du dixième ordre dont le développement comportait 120 724 termes. Les durées des calculs étaient de 1 an par la méthode complète, elles sont de 1 semaine par la méthode simplifiée.

Cependant, nous montrons sur un exemple que le résultat obtenu par la méthode simplifiée interdit certaines opérations ultérieures. En effet, nous mettons en évidence des ensembles de deux termes qui disparaissent, ces termes ayant des valeurs algébriques opposées, alors que les deux termes ne représentent pas les mêmes grandeurs (voir II. 2.5, remarque A).

Nous abordons ensuite le problème de la modification d'un déterminant symétrique résultant de la modification d'un ou de plusieurs de ses éléments et nous considérons en particulier les modifications des éléments diagonaux. Nous étudions trois procédés :

1° Repérage direct sur les figures. Il s'agit, en effet, de repérer les termes du développement contenant les éléments modifiés. Nous donnons l'exemple d'un tel calcul.

2° Utilisant la symétrie de la figure, nous montrons que la méthode simplifiée rapide peut s'appliquer et que, sans complication de calcul, on peut en même temps repérer un seul élément diagonal (quelconque) dans les termes du développement (méthode des dérivées).

3° Méthode des configurations. Utilisant pour le calcul du déterminant la méthode complète, on se sert de la symétrie de la figure pour une classification des termes par configurations. Si cette méthode est plus longue que la précédente, elle permet par contre de repérer rapidement n'importe quelle combinaison d'éléments diagonaux dans le développement du déterminant.

Nous traitons ensuite le calcul des dérivées du déterminant par rapport à ses éléments. Nous explicitons leurs expressions dans le cadre de la méthode des polygones. Nous appliquons ces résultats aux problèmes de chimie quantique.

Si nous considérons une molécule constituée par n atomes, la méthode classique exige, pour le calcul des grandeurs caractéristiques, la résolution d'un système de n équations linéaires homogènes pour chaque niveau d'énergie occupé par les électrons.

Notre procédé demande simplement pour chaque niveau le calcul de la valeur numérique d'une expression, cette expression étant déduite du déterminant séculaire. Le rôle de ce dernier se trouve, de ce fait, considérablement élargi.

Revenant aux problèmes généraux, nous montrons ensuite que des méthodes purement géométriques permettent, indépendamment de toute considération de symétrie, d'obtenir des simplifications de calcul appréciables.

Pour terminer, nous citerons l'application de nos procédés à des problèmes variés :

1° Etude, en collaboration avec Mr Gouarné, des conditions nécessaires et suffisantes pour que l'expression caractéristique d'une matrice hermitienne soit indépendante des arguments des éléments.

2° Nous avons présenté une démonstration très simple du théorème de MacDonald.

3° Nous avons fait l'étude de quelques molécules organiques. En particulier, l'étude de l'introduction des intégrales de recouvrement des atomes éloignés nous a conduit à des résultats intéressants.

I. Etude des déterminants utilisés en chimie théorique

1. Principe de la méthode des polygones. — Un problème important de la chimie théorique consiste dans le calcul de l'équation séculaire à partir du déterminant séculaire. Dans de nombreux cas, ce calcul est pratiquement impossible par la méthode générale et il nécessite l'utilisation de calculateurs mécaniques ou électroniques.

Nous nous proposons, dans cette étude, de faire intervenir les propriétés particulières de symétrie de ces déterminants pour élaborer un procédé simplifié de ce calcul. Le principe de la méthode des polygones que nous allons développer a été exposé dans une communication à l'Académie des Sciences [1].

Soient a_{ik} , $a_{i'k'}$, ... les termes d'un déterminant d'ordre n , i , i' , ... désignant les numéros des lignes, k , k' , ... les numéros des colonnes. Il s'agit de calculer l'expression du déterminant

$$\sum (-1)^{I+I'} a_{ik} a_{i'k'} \dots,$$

chaque terme de la somme étant déterminé par la condition suivante : tous les nombres entiers de 1 à n figurent une fois et une seule dans la série des i , une fois et une seule dans la série des k . Le symbole $(-1)^{I+I'}$ détermine le signe du terme, I désignant le nombre des inversions dans la série des i , I' le nombre des inversions dans la série des k . Le symbole $(-1)^{I+I'}$ est remplacé par le signe $+$ si $I + I'$ est pair, par le signe $-$ si $I + I'$ est impair.

La propriété particulière de symétrie se traduit par la relation $a_{ik} = a_{ki}$.

Etudions d'abord le cas où tous les éléments diagonaux ont la même valeur :

$$a_{11} = a_{22} = \dots = a_{nn} = y.$$

Remarquons que chaque élément diagonal est caractérisé par un seul nombre.

2. Représentation des éléments du déterminant. — Nous représenterons un élément diagonal a_{ii} par un point affecté de l'indice i . Un élément non diagonal a_{ik} sera représenté par le segment joignant les points d'indices i et k . L'ensemble des figures représentant les éléments est l'une des figures représentant le déterminant symétrique.

Remarque. — La position des points représentant les éléments diagonaux étant quelconque, il est évident qu'il existe une infinité de figures représentant un déterminant donné. Mais le raisonnement que nous développerons s'applique de la même façon à l'une quelconque d'entre elles.

3. Définition d'un produit cyclique p_m . — 1. Nous appellerons produit cyclique p_m , m étant un nombre entier supérieur à 2, un produit des nombres représentés par les côtés d'un polygone de m côtés.

Exemple. — Dans la figure 1, nous avons représenté un produit p_3 qui est ici $a_{34} a_{45} a_{53}$.

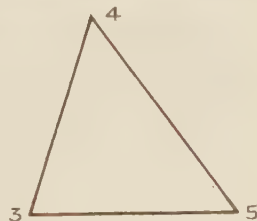


FIG. 1.

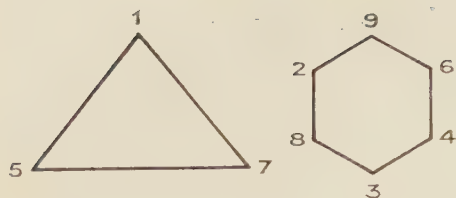


FIG. 2.

2. La notation $p_2 = a_{ki} a_{ik} = a_{ki}^2$ n'est pas représentée par un polygone. Elle représente le carré d'un élément non diagonal.

4. **Produits cycliques complémentaires.** — Ce sont des produits cycliques n'ayant aucun indice commun. La figure 2 représente deux produits cycliques complémentaires.

5. **Etude de l'expression du déterminant.** — Nous étudierons les monômes dont la somme nous donne le polynôme cherché. Cette étude se divise en trois parties :

1. Expression du monôme sans tenir compte du signe imposé par le symbole $(-1)^{I+I'}$.

2. Signe imposé par le symbole $(-1)^{I+I'}$.

3. Coefficients numériques.

1. **Expression du monôme sans tenir compte du signe imposé par les inversions d'indices.** — a) *Monômes dont tous les facteurs sont des éléments diagonaux.* — Il en existe un seul qui est y^n .

b) *Monômes dont $n - 1$ facteurs sont des éléments diagonaux.* — Ces monômes n'existent pas. En effet, on a utilisé $n - 1$ indices de chaque série i et k . Il ne reste donc pour le n^{me} facteur qu'un seul indice disponible, le même pour les deux séries. Ce facteur sera donc aussi un élément diagonal, ce qui nous ramène au cas précédent.

c) *Monômes dont $n - 2$ facteurs sont des éléments diagonaux.* — Un tel monôme sera de la forme $y^{n-2} a_{ik} a_{ki} = y^{n-2} p_2$. La somme de ces monômes formera le polynôme

$$y^{n-2} \sum p_2;$$

$\sum p_2$ est la somme des carrés des éléments non diagonaux.

d) *Monômes dont $n - 3$ facteurs sont des éléments diagonaux.* — Le coefficient est un produit de trois éléments non diagonaux caractérisés par les trois indices libres. Chacun de ces indices figurant une fois dans la série des i et une fois dans la série des k , les segments représentatifs ont deux à deux une extrémité commune. Le coefficient est donc un produit p_3 . L'ensemble des monômes de cette catégorie est donc donné par le polynôme

$$y^{n-3} \sum p_3,$$

$\sum p_3$ représentant la somme de tous les produits cycliques à trois facteurs.

e) **Généralisation.** — Soit un monôme dont $n - s$ facteurs sont des éléments diagonaux. Le produit y^{n-s} fixe $n - s$ indices aussi bien dans la série des i que dans celle des k . Les s indices libres figurent dans le facteur qui constitue le coefficient de y^{n-s} et qui est un produit de la forme $a_{ik} \dots a_{i'k'}$...

Du fait que chacun des indices libres figure une fois et une seule dans la série des i , une fois et une seule dans la série des k , il résulte que le coefficient ne peut

être qu'un produit cyclique ou bien un produit de produits cycliques complémentaires. Le coefficient de y^{n-s} sera donc

$$\sum p_m p_{m'} p_{m''},$$

avec $m + m' + m'' = s$.

f) Nous pouvons donc établir une formule générale de l'expression d'un déterminant symétrique. La simplification de la formule lorsque l'ordre du déterminant diminue d'une unité provient du fait de l'annulation de certains termes. Le passage d'un déterminant d'ordre n à un déterminant d'ordre $n - 1$ entraîne dans la formule générale l'apparition de nouveaux termes d'après le tableau II.

TABLEAU II

Ordre du déterminant $n =$	Le développement du déterminant d'ordre n est la somme des termes de cette colonne. Les termes au-dessous de la ligne n sont nuls.
1	y^n
2	$y^{n-2} \sum p_2$
3	$y^{n-3} \sum p_3$
4	$y^{n-4} \sum p_2 p'_2 + \sum p_4$
5	$y^{n-5} \sum p_5 + \sum p_2 p'_3$
6	$y^{n-6} \sum p_2 p'_2 p''_2 + \sum p_2 p'_4 + \sum p_3 p'_3 + \sum p_6$

NOMBRE DE PRODUITS p_m D'UN DÉTERMINANT SYMÉTRIQUE D'ORDRE n . — Il s'agit tout simplement de grouper les n indices dont nous disposons par groupes de m . Le nombre d'associations est $n!/m! (n-m)!$. Pour $m \leq 3$, cette formule donne le nombre de produits p_m . Pour $m > 3$, $m - 1$ indices de chaque association sont permutables. Le nombre d'associations doit donc être multiplié par $(m-1)!$. Le nombre de groupements sera donc donné par la formule $n! (m-1)!/m! (n-m)!$.

D'autre part, il faut tenir compte des équivalences des groupements symétriques représentés par la figure 3 dont les deux polygones représentent le même produit. On obtient donc le nombre de produits p_m en divisant l'expression précédente par 2.

Le nombre de produits p_m pour $m > 3$ est donc $n!/2m [(n-m)!]$.

On calculera avec la même facilité le nombre de produits de produits cycliques. Désignons par N_m^n le nombre de produits p_m dans un déterminant d'ordre n et cherchons à calculer le nombre des expressions de la forme $p_m p_{m'}$ d'un déterminant d'ordre n . Le nombre N_m^n est donné par l'une des formules précédentes. Chaque produit p_m fixe m indices. Il reste donc $n - m$ indices disponibles ; le nombre de produits $p_{m'}$ complémentaires est évidemment $N_{m'}^{n-m}$. Le nombre de produits $p_m p_{m'}$ sera donné par la formule $N_m^n N_{m'}^{n-m}$. De même, le nombre de produits $p_m p_{m'} p_{m''}$ sera donné par la formule

$$N_m^n N_{m'}^{n-m} N_{m''}^{n-m-m'}.$$

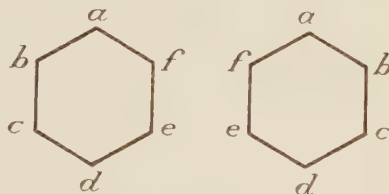


FIG. 3.

Cas particulier. — Si, dans une expression, $m = m'$ il est évident qu'on obtient chaque association deux fois ; le nombre obtenu précédemment doit être divisé par 2!. De même si $m = m' = m''$, le nombre obtenu est à diviser par 3!. L'application de ces formules donne les résultats du tableau III.

TABLEAU III

$n =$	3	4	5	10
Nombre de produits p_3	1	4	10	120
Nombre de produits p_4		3	15	630
Nombre de produits p_5			12	3 024
Nombre de produits p_6				12 600
Nombre de produits $p_2 p_2$		3	15	630
Nombre de produits $p_2 p_3$			10	2 520

Remarque. — Les formules à appliquer pour les produits de produits cycliques sont les suivantes :

$$\text{nombre de produits } p_2 p_2 \quad \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{8},$$

$$\text{nombre de produits } p_2 p_3 \quad \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}{12}.$$

2. Etude du signe imposé par les inversions d'indices. — Considérons l'expression générale du monôme $y^{n-s} p_m p_{m'}$. Soient $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots$ les indices caractérisant les y :

$$y^{n-s} = a_{\alpha\alpha} a_{\alpha'\alpha'} a_{\alpha''\alpha''} \dots$$

Soient $\beta, \beta', \beta'', \dots$ les indices caractérisant p_m .

Soient $\gamma, \gamma', \gamma'', \dots$ les indices caractérisant $p_{m'}$.

Nous pouvons établir les propositions suivantes :

a) *Les inversions d'indices de l'un des groupes $y^{n-s}, p_m, p_{m'}, \dots$ avec ceux d'un autre sont toujours en nombre pair.*

En effet, à l'intérieur de chaque groupe chaque indice figure toujours deux fois (une fois dans la série des i et une autre fois dans celle des k). Chaque inversion entre α et β ou α et γ ou β et γ se produit toujours deux fois.

b) *Le nombre d'inversions d'indices des facteurs du groupe y^{n-s} est toujours en nombre pair.*

En effet, dans l'expression $a_{\alpha\alpha} a_{\alpha'\alpha'} a_{\alpha''\alpha''}$ deux mêmes valeurs de α figurent toujours ensemble. Chaque inversion entre α et α' se produit donc toujours deux fois.

c) *Le nombre d'inversions entre indices à l'intérieur d'un groupe p_m est pair si m est impair. Il est impair si m est pair.*

Considérons un tel produit qui est de la forme

$$a_{\beta\beta} a_{\beta'\beta'} a_{\beta''\beta''} \dots a_{\beta^{(m-2)}\beta^{(m-1)}} a_{\beta^{(m-1)}\beta^{(m)}} a_{\beta^{(m)}\beta}.$$

Les indices autres que β , soit $\beta', \beta'', \beta''', \dots, \beta^{(m-1)}, \beta^{(m)}$, figurent toujours ensemble. Le nombre d'inversions est toujours pair.

Quant à l'indice β figurant aux extrémités de la chaîne, il est dans une de ses positions inversé par rapport à chacun des autres indices. Le nombre d'inversions sera donc pair si le nombre d'indices autres que β est pair, c'est-à-dire si m est impair. De même, le nombre d'inversions sera impair si m est pair.

d) *En résumé*, les seules inversions d'indices de nombre impair se produisent entre les indices à l'intérieur d'un groupe p_m dans le cas où m est pair.

3. **Coefficients numériques.** — Le terme général du coefficient de chaque monôme peut s'écrire sous la forme $a_{ik} a_{i'k'} a_{i''k''}$; la série des i ainsi que la série des k prennent une fois et une seule la valeur des indices laissés libres par les éléments diagonaux du monôme. Dans notre déterminant symétrique il en résulte une multiplicité de termes provenant du fait de l'égalité de a_{ki} et a_{ik} .

Chaque produit p_m avec $m > 2$ a le coefficient 2.

En effet, si le produit $a_{\alpha\beta} a_{\beta\gamma} a_{\gamma\delta} \dots a_{\xi\alpha}$ est un des produits représenté par le polygone $\alpha \beta \gamma \delta \dots \xi$, le produit $a_{\beta\alpha} a_{\alpha\gamma} \dots a_{\delta\gamma} a_{\gamma\beta}$ en est un autre ayant même valeur numérique.

Chaque produit p_2 a le coefficient 1.

En effet, le produit obtenu en renversant les indices redonne le terme initial :

$$p_2 = a_{ik} a_{ki} = a_{ki} a_{ik}.$$

II. Expression d'un déterminant symétrique à éléments diagonaux égaux

1. **Disposition générale des opérations.** — Le déterminant est représenté par une figure qui est obtenue de la façon suivante.

Chaque élément diagonal caractérisé par le fait que les deux indices sont identiques est représenté par un point auquel on affecte l'indice. Le terme a_{jj} est représenté par le point d'indice j , le terme a_{ll} par le point d'indice l .

Un élément non diagonal a_{lm} est représenté par le segment joignant les points d'indices l et m .

Les produits p_2 sont les carrés des valeurs numériques correspondant aux segments lm qui apparaissent dans la figure.

Dans la figure obtenue, on distingue également les polygones qui représentent les produits cycliques que nous avons définis dans le chapitre précédent.

Afin de simplifier l'écriture, nous désignerons par $(p_m)_q$ un produit de q facteurs dont chacun est un produit p_m , les différents produits p_m étant complémentaires.

L'expression du déterminant s'écrira de la façon suivante, en désignant par y la valeur commune de tous les éléments diagonaux,

$$\begin{aligned} & y^n - y^{n-2} \Sigma p_2 + y^{n-3} 2 \Sigma p_3 + y^{n-4} [\Sigma (p_2)_2 - 2 \Sigma p_4] + \\ & + y^{n-5} 2[\Sigma p_5 - \Sigma p_3 p_2] + y^{n-6} [2 \Sigma p_4 p_2 + 4 \Sigma (p_3)_2 - 2 \Sigma p_6 - \Sigma (p_2)_3] + \\ & + y^{n-7} [2 \Sigma p_7 + 2 \Sigma p_3 (p_2)_2 - 2 \Sigma p_5 p_2 - 4 \Sigma p_4 p_3] + \\ & + y^{n-8} [2 \Sigma p_6 p_2 + 4 \Sigma p_5 p_3 + 4 \Sigma (p_4)_2 + \Sigma (p_2)_4 - 2 \Sigma p_4 (p_2)_2 - 4 \Sigma (p_3)_2 p_2 - \\ & \quad - 2 \Sigma p_8] + \\ & + y^{n-9} [2 \Sigma p_9 + 2 \Sigma p_5 (p_2)_2 + 4 \Sigma p_4 p_3 p_2 + 8 \Sigma (p_3)_3 - 4 \Sigma p_6 p_3 - 2 \Sigma p_7 p_2 - \\ & \quad - 4 \Sigma p_5 p_4 - 2 \Sigma p_3 (p_2)_3] \dots \end{aligned}$$

Remarque. — Coulson obtient, en se basant sur un principe différent [2], une représentation graphique qui revêt fortuitement en chimie théorique les mêmes formes que dans la méthode des polygones.

2. Application à la chimie théorique. Calcul des équations séculaires des hydrocarbures à doubles liaisons conjuguées. — *1. Principe de la méthode l. c. a. o. négligeant les intégrales de recouvrement des atomes éloignés. Définitions du déterminant séculaire et de l'équation séculaire.* — Soit une molécule de carbure d'hydrogène à doubles liaisons conjuguées contenant n atomes de carbone numérotés de 1 à n . Chaque atome de carbone participe aux liaisons π par l'intermédiaire d'un électron de valence.

Soient Φ_1 la fonction d'onde de l'électron fourni par l'atome 1, Φ_2 la fonction d'onde de l'électron fourni par l'atome 2, ..., Φ_n la fonction d'onde de l'électron fourni par l'atome n .

La méthode l. c. a. o. consiste dans l'hypothèse que la fonction d'onde ψ relative au système polyélectronique formé par l'ensemble des liaisons π se trouve dans l'espace dont les fonctions de base sont $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$.

$$\psi = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2 + \dots + C_n \Phi_n,$$

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \Phi_i.$$

H étant l'opérateur hamiltonien, nous désignerons par α_i l'intégrale coulombienne $\int \Phi_i H (\Phi_i) d\tau$ de l'atome i , par β_{ij} l'intégrale de résonance $\int \Phi_i H (\Phi_j) d\tau$ des atomes i et j . Nous supposons $\alpha_i = \alpha_j = \dots = \alpha$, $\beta_{ij} = \beta$ si i et j sont les numéros de deux atomes de carbone voisins. $\beta_{ij} = 0$ lorsque i et j sont les numéros de deux atomes de carbone éloignés.

D'autre part, les fonctions Φ sont considérées comme orthonormées. Dans ces conditions, l'application de l'équation de Schrödinger conduit à un système de n équations linéaires homogènes de la forme

$$\sum (\alpha_i - \epsilon) C_i + \sum \beta_{ij} C_j = 0,$$

j étant les numéros des atomes de carbone voisins de l'atome i et ϵ étant l'énergie.

Le problème consiste à calculer $C_i, C_j, \dots$. Comme tous les α_i sont égaux à α et tous les β_{ij} à β , le système d'équations s'écrit

$$(\alpha - \epsilon) C_i + \sum \beta C_j = 0,$$

en désignant par j le numéro de l'atome voisin de l'atome i , ou encore en posant

$$\begin{aligned} (\alpha - \epsilon)/\beta &= y, \\ y C_i + \sum C_j &= 0. \end{aligned}$$

Ce système admet des solutions dans lesquelles au moins une partie des coefficients C est différente de zéro, lorsque le déterminant formé par les coefficients des C est nul. C'est ce déterminant qu'on désigne par le nom de déterminant séculaire et son équation caractéristique s'appelle l'équation séculaire.

2. Représentation graphique du déterminant séculaire dans le cadre de la méthode des polygones. — A chaque atome correspond l'élément diagonal y et à chaque liaison correspond l'élément 1. C'est la formule développée même de la molécule qui constitue une figure représentant le déterminant. C'est l'étude de cette figure qui fournit un moyen très simple de calculer l'équation séculaire comme nous le montrerons dans la suite en étudiant quelques exemples.

3. Exemples. — A) BENZÈNE (fig. 4). — *Remarque préliminaire* : Le noyau benzénique constituant l'élément fondamental de nombreuses substances organiques, nous avons jugé utile d'analyser les polygones relatifs à ce noyau. Il est bien entendu qu'en raison des nombreuses symétries de la formule l'équation séculaire peut s'établir d'une façon plus simple.

TABLEAU IV

P_m	Désignation	Nombre
P_2	$a^2, b^2, c^2, d^2, e^2, f^2$	6
$(P_2)_2$	$(a^2 c^2), (a^2 d^2),$ $(a^2 e^2), (b^2 d^2),$ $(b^2 e^2), (b^2 f^2),$ $(c^2 e^2), (c^2 f^2),$ $(d^2 f^2)$	9
$(P_2)_3$	$(a^2 c^2 e^2), (b^2 d^2 f^2)$	2
P_6		1

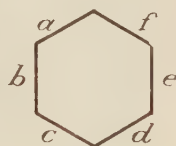


FIG. 4.

L'équation séculaire est (tableau IV)

$$y^6 - 6y^4 + 9y^2 - (2 + 2 \times 1) = 0,$$

$$y^6 - 6y^4 + 9y^2 - 4 = 0.$$

B) HYDROCARBURES À CHAÎNE DROITE ET DOUBLES LIAISONS.

$C_2 H_4$. Il n'existe qu'un seul produit p_2 ,

$$y^2 - 1 = 0.$$

$C_3 H_6$. Il y a deux produits p_2 qui ne s'associent pas,

$$y^3 - 2y = 0.$$

$C_4 H_8$. Il y a trois produits p_2 et un produit $(p_2)_2$,

$$y^4 - 3y^2 + 1 = 0.$$

Formule de récurrence. — Établissons la relation entre l'équation séculaire du carbure à n atomes de carbone et les carbures dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à n .

Chaque terme contient l'indice n . Cet indice peut être représenté, soit par le terme diagonal correspondant, soit par le terme non diagonal $n - 1, n$. Le polynôme total est donc la somme de deux polynômes. Il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Delta_n = y_n \Delta_{n-1} - 1 \times \Delta_{n-2},$$

en désignant par $\Delta_n = 0$ l'équation séculaire de la molécule à n atomes de carbone. Si nous désignons par k_p^n le coefficient de y^{n-p} de l'équation séculaire de degré n , nous avons la relation $k_p^n = k_p^{n-1} - k_{p-1}^{n-2}$.

$n =$	Coefficients
1	1
2	1 — 1
3	1 — 2
4	1 — 3 + 1
5	1 — 4 + 3
6	1 — 5 + 6 — 1
7	1 — 6 + 10 — 4

Les coefficients (voir tableau ci-contre) sont obtenus de la façon suivante.

Un nombre de la ligne p , colonne q est la somme des deux nombres suivants :

1° ligne $p-1$, colonne q ;

2° ligne $p-2$, colonne $q-1$, ce dernier changé de signe.

C) BENZOFULVÈNE (fig. 5). — Pour le calcul des combinaisons des produits p_2 nous divisons la molécule en deux parties : le noyau benzénique A, le reste B de la molécule. Dans la partie B, marquons par x et y les liaisons attachées à A.

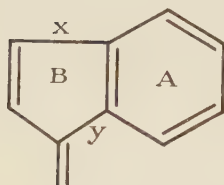


FIG. 5.

Nous désignerons par A les p_2 dans la partie A, par B les p_2 dans la partie B, par A_n les $(p_2)_n$ dans la partie A et par B_n les $(p_2)_n$ dans la partie B.

Analysons d'abord les combinaisons des p_2 dans chaque partie A et B (tableau V).

TABLEAU V

	Dans A complet (col. 1)	Dans A après suppression d'un sommet (col. 2)	Dans A après suppression de deux sommets voisins (col. 3)	Dans B ne contenant ni x^2 ni y^2 (col. 4)	Dans B contenant x^2 ou y^2 (col. 5)	Dans B contenant x^2 et y^2 (col. 6)	Nombre total dans B (col. 7)
p_2	6	4	3	3	2		5
$(p_2)_2$	9	3	1	1	3	1	5
$(p_2)_3$	2	0	0				

Déterminons maintenant le nombre de $(p_2)_q$ de la molécule complète.

$$\sum p_2 = 11, \quad \sum (p_2)_2 = A_2 + AB + B_2;$$

AB désigne la somme de deux termes dont chacun est le produit de deux nombres figurant dans la ligne 1.

Le premier produit s'obtient en multipliant le nombre de la colonne 1 par le nombre de la colonne 4, le second en multipliant le nombre de la colonne 2 par celui de la colonne 5. A_2 est le nombre des ligne 2, colonne 1 ; B_2 est le nombre des ligne 2, colonne 7.

$$\sum (p_2)_2 = 9 + 6 \times 3 + 4 \times 2 + 5 = 40.$$

Calcul de $\sum (p_2)_3$. — Le nombre cherché peut se mettre sous la forme $A_3 + A_2 B + AB_2$. Les deux derniers termes s'expriment par la somme de produits

de deux facteurs, chaque facteur étant déterminé par les numéros de ligne et de colonne : (2-1) (1-4), (2-2) (1-5), (1-1) (2-4), (1-2) (2-5) et (1-3) (2-6).

A_3 est le nombre des ligne 3, colonne 1. Nous obtenons donc

$$\sum (p_2)_3 = 2 + 9 \times 3 + 3 \times 2 + 6 \times 1 + 4 \times 3 + 3 \times 1 = 56.$$

Calcul de $\Sigma (p_2)_4$. — Le nombre cherché se met sous la forme $A_3 B + A_2 B_2$. On a encore une série de produits de deux facteurs dont chacun est défini par son numéro de ligne et son numéro de colonne : (3-1) (1-4), (2-1) (2-4), (2-2) (2-5) et (2-3) (2-6), ce qui nous donne

$$2 \times 3 + 9 \times 1 + 3 \times 3 + 1 \times 1 = 25.$$

Calcul de $\Sigma (p_2)_5$. — Le nombre cherché se met sous la forme $A_3 B_2$. On l'obtient en formant le produit des deux nombres (3-1), (2-4), soit $2 \times 1 = 2$.

En plus, il existe dans la figure un hexagone et un pentagone. L'hexagone correspond à l'expression

$$- 2 (y^4 - 3 y^2 + 1) .$$

Le pentagone correspond à l'expression

$$+ 2 y (y^4 - 3 y^2 + 1) = + 2 y^5 - 6 y^3 + 2 y .$$

L'équation séculaire du benzofulvène s'écrit

$$y^{10} - 11 y^8 + 40 y^6 + 2 y^5 - 58 y^4 - 6 y^3 + 31 y^2 + 2 y - 4 = 0 .$$

4. Déterminants séculaires, correspondant aux molécules de carbures d'hydrogène, obtenus en tenant compte des interactions des atomes éloignés. — Tous les éléments diagonaux sont égaux. Nous les désignerons par y .

Les éléments non diagonaux se divisent en trois groupes, les termes d'un même groupe étant égaux entre eux.

Le premier groupe correspondant à deux atomes en position ortho, désignons chaque élément par a . Le deuxième groupe correspond à deux atomes en position méta ; nous désignerons chaque élément du groupe par b . Le troisième groupe comprend les éléments correspondant à deux atomes en position para ; nous les désignerons par c .

EXEMPLE DE CALCUL DANS LE CAS DU BENZÈNE. — a) *Calcul de Σp_2 .* — Nous avons 6 éléments égaux à a^2 , 6 éléments b^2 et 3 éléments c^2 :

$$\sum p_2 = 6 a^2 + 6 b^2 + 3 c^2 .$$

b) *Calcul de Σp_3 .* — Nous avons (fig. 6) 6 triangles $a^2 b$ (fig. 6 a), 2 triangles b^3 (fig. 6 b) et 12 triangles $a b c$ (fig. 6 c) :

$$\sum p_3 = 6 a^2 b + 12 a b c + 2 b^3 .$$

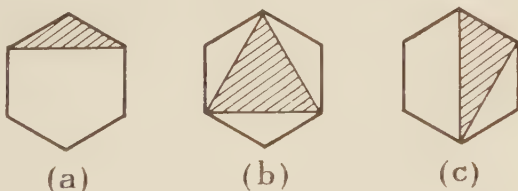


FIG. 6.

c) *Calcul de Σp_4 et de $\Sigma (p_2)_2$.* — A chaque ensemble de quatre indices correspondent trois p_4 et trois $(p_2)_2$ comme nous le montrerons sur les exemples qui

suivent. En tenant compte, d'autre part, de la symétrie de la figure, la disposition relative des indices permet de prévoir trois catégories :

1° *Les indices libres sont en position ortho* (fig. 7). Formons les produits des côtés opposés deux à deux et le produit des diagonales. Nous obtenons a^2 , b^2 et ac .

Pour obtenir les p_4 il suffit d'ajouter les produits des trois expressions deux à deux :

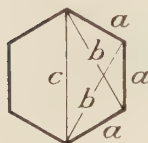


FIG. 7.

$$\sum p_4 = a^2 b^2 + a^3 c + a b^2 c.$$

Pour obtenir les $(p_2)_2$, on forme le carré de chacune des trois expressions :

$$\sum (p_2)_2 = a^4 + b^4 + a^2 c^2.$$

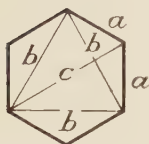


FIG. 8.

2° *Les indices libres sont en position méta* (fig. 8). On obtient de la même façon

$$\sum p_4 = a^2 b^2 + 2 a b^2 c,$$

$$\sum (p_2)_2 = 2 a^2 b^2 + b^2 c^2.$$

3° *Les indices libres sont en position para*. On obtient

$$\sum p_4 = a^2 b^2 + a^2 c^2 + b^2 c^2, \quad \sum (p_2)_2 = a^4 + b^4 + c^4.$$

Les nombres d'associations d'indices sont : 6 pour la première catégorie, 6 pour la deuxième catégorie et 3 pour la troisième catégorie. On obtient donc, pour l'ensemble du déterminant,

$$\sum p_4 = 6 a^3 c + 15 a^2 b^2 + 18 a b^3 c + 3 a^2 c^2 + 3 b^2 c^2,$$

$$\sum (p_2)_2 = 9 a^4 + 12 a^2 b^2 + 6 a^2 c^2 + 6 b^2 c^2 + 9 b^4 + 3 c^4.$$

d) *Calcul des $\sum p_5$* . — En tenant compte de la symétrie de la molécule, on constate que pour chacune des associations de cinq indices possibles on obtient les mêmes expressions. Considérons donc une seule d'entre elles, l'association 1, 2, 3, 4, 5. Les polygones obtenus sont présentés dans la figure 9.

Pour une association d'indices, on a donc

$$\sum p_5 = a^4 b + 2 a^3 b c + 3 a^2 b^3 + 3 a^2 b c^2 + b^3 c^2 + 2 a b^3 c.$$

Pour le déterminant complet il y a six associations possibles, ce qui donne

$$\sum p_5 = 6 a^4 b + 12 a^3 b c + 18 a^2 b^3 + 18 a^2 b c^2 + 6 b^3 c^2 + 12 a b^3 c.$$

e) *Calcul de $\sum p_3 p_2$* . — Chaque triangle fixe trois indices. Il reste donc trois indices libres qui déterminent trois produits p_2 complémentaires du produit p_3 considéré.

A chaque triangle $a^2 b$ correspondent les $p_3 p_2$, $a^2 b (2a^2 + b^2)$;

à chaque triangle $a b c$ correspondent les $p_3 p_2$, $abc (a^2 + b^2 + c^2)$;

à chaque triangle b^3 correspondent les $p_3 p_2$, $b^3 \times 3 b^2$.

Comme on a 6 $a^2 b$, 12 $a b c$ et 2 b^3 , on obtient

$$\sum p_3 p_2 = 12 a b^3 c + 12 a b c^3 + 6 a^2 b^3 + 12 a^3 b c + 12 a^4 b + 6 b^5.$$

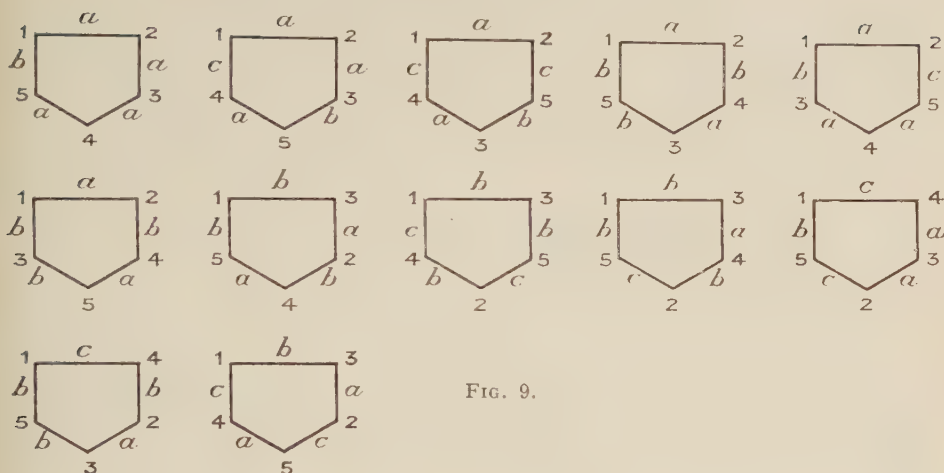


FIG. 9.

f) *Calcul de Σp_6 .* — Il n'y a qu'une association d'indices. En considérant toutes les permutations possibles, comme nous l'avons fait pour déterminer les Σp_6 correspondant à une association de cinq indices, nous obtenons

$$\Sigma p_6 = 6 a b^4 c + 6 a b^2 c^3 + 9 a^2 b^4 + 6 a^2 b^2 c^2 + 18 a^3 b^2 c + 2 a^3 c^3 + 6 a^4 b^2 + 3 a^4 c^2 + 3 b^4 c^2 + a^6.$$

g) *Calcul de $\Sigma (p_3)_2$.* — Comme un produit p_3 fixe trois indices sur six et laisse trois indices libres, il lui correspond un seul produit p_3 complémentaire. Pour former les $(p_3)_2$, les p_3 s'associent deux à deux d'une façon très simple : les $a^2 b$, les $a b c$ et les b^3 s'associent deux par deux. On obtient donc

$$\Sigma (p_3)_2 = 3 a^4 b^2 + 6 a^2 b^2 c^2 + b^6.$$

h) *Calcul de $\Sigma p_4 p_2$.* — Nous avons divisé les Σp_4 en trois catégories :

Première catégorie correspondant à des associations d'indices n'utilisant pas deux sommets en ortho. Le produit p_2 complémentaire est évidemment a^2 . Nous n'avons donc qu'à multiplier par a^2 le nombre total des Σp_4 correspondant à cette catégorie :

$$\Sigma p_4 = 6 a^2 b^2 + 6 a^3 c + 6 a b^2 c, \quad \Sigma p_4 p_2 = 6 a^4 b^2 + 6 a^5 c + 6 a^3 b^2 c.$$

Deuxième catégorie. On multipliera les Σp_4 par b^2 .

Troisième catégorie. On multipliera les Σp_4 par c^2 .

Le nombre total des $\Sigma p_4 p_2$ correspondant au déterminant complet est

$$\Sigma p_4 p_2 = 12 a b^4 c + 6 a^2 b^4 + 3 a^2 b^2 c^2 + 3 a^2 c^4 + 6 a^3 b^2 c + 6 a^4 b^2 + 6 a^5 c + 3 a^2 c^4.$$

i) *Calcul de $\Sigma (p_2)_3$.* — On procède comme pour le calcul de $\Sigma p_4 p_2$, mais on divise le résultat final par 3. En effet, à un $(p_2)_3$ déterminé correspondent trois $p_4 p_2$ différents. En considérant les $p_4 p_2$, on obtient donc chaque $(p_2)_3$ trois fois.

On a, en effectuant le calcul pour le déterminant complet,

$$\Sigma (p_2)_3 = 6 a^2 b^4 + 3 a^4 c^2 + 3 b^4 c^2 + 2 a^6 + c^6.$$

j) *Coefficients de l'équation séculaire.* — 1^o Le produit y^6 des termes diagonaux a comme coefficient 1.

2^o Coefficient de y^4 : il est exprimé par

$$\sum p_2 = -6a^2 - 6b^2 - 3c^2.$$

3^o Coefficient de y^3 :

$$2 \sum p_3 = 2(6a^2b + 12abc + 2b^3).$$

4^o Coefficient de y^2 . On calcule $\Sigma(p_2)_2 - 2 \Sigma p_4$ en dressant le tableau VI résultant nos calculs.

TABLEAU VI

Expressions	Coefficients dans		Total après application des signes et des coefficients
	$(p_2)_2$	p_4	
$a b^2 c$	12	18	$-36 a b^2 c$
$a^2 b^2$		15	$-18 a^2 b^2$
$a^2 c^2$	6	3	
$a^3 c$		6	$-12 a^3 c$
a^4	9		$+ 9 a^4$
$b^2 c^2$	6	3	
b^4	9		$+ 9 b^4$
c^4	3		$+ 3 c^4$

TABLEAU VII

Expressions	p_5	$F_3 p_2$	Résultats
$a b^3 c$	12	12	
$a b c^3$		12	$-24 a b c^3$
$a^2 b^3$	18	6	$+24 a^2 b^3$
$a^2 b c^2$	18		$+36 a^2 b c^2$
$a^3 b c$	12	12	
$a^4 b$	6	12	$-12 a^4 b$
$b^3 c^2$	6		$+12 b^3 c^2$
b^5		6	$-12 b^5$

TABLEAU VIII

Expressions	$p_4 F_2$	$(p_3)_2$	p_6	$(p_2)_3$	Résultats
$a b^4 c$	12		6		$+12 a b^4 c$
$a b^2 c^3$			6		$-12 a b^2 c^3$
$a^2 b^4$	6		9	6	$-12 a^2 b^4$
$a^2 b^2 c^2$	3	6	6		$+18 a^2 b^2 c^2$
$a^2 c^4$	3				$+6 a^2 c^4$
$a^3 b^2 c$	6		18		$-24 a^3 b^2 c$
$a^3 c^3$			2		$-4 a^3 c^3$
$a^4 b^2$	6	3	6		$+12 a^4 b^2$
$a^4 c^2$			3	3	$-9 a^4 c^2$
$b^4 c^2$			3	3	$-9 b^4 c^2$
$a^5 c$	6				$+12 a^5 c$
$b^2 c^4$	3				$+6 b^2 c^4$
b^6		1			$+4 b^6$
a^6			1	2	$-4 a^6$
c^6				1	$-c^6$

Le coefficient de y^2 est la somme des expressions de la dernière colonne du tableau VI.

5° Coefficient de y . On calcule l'expression $2 \sum p_5 - 2 \sum p_3 p_2$ en dressant le tableau VII résumant les résultats de notre calcul.

Le coefficient de y est formé par la somme des expressions de la dernière colonne.

6° Terme constant. On calcule

$$2 \sum p_4 p_2 + 4 \sum (p_3)_2 - 2 \sum p_6 - \sum (p_2)_3 .$$

Le terme constant est la somme des expressions de la dernière colonne du tableau VIII.

5. Remarques. — A) IMPORTANCE DU DÉVELOPPEMENT COMPLET. — En raison des nombreuses symétries de la figure représentant le déterminant Δ calculé au paragraphe II.2.4 qui précède, on sait qu'il est possible de décomposer l'expression obtenue en un produit de quatre facteurs qui sont respectivement de degré 2, 2, 1 et 1 par rapport à y .

Si cette méthode permet un calcul bien plus rapide, nous remarquons qu'elle ne conduit qu'au développement global, valable uniquement dans le cas particulier de la symétrie complète.

Considérons, par exemple, la somme des termes constituant le facteur de y . Nous constatons que l'expression a^3bc n'y figure pas.

Or, dans le développement complet donné par le procédé que nous avons appliqué, nous trouvons $+ 24 a^3bc - 24 (a^2)abc$. Le premier terme est un produit p_5 (les $3a$ représentent 3 éléments différents de Δ), le second terme est un $p_2 p_3$.

On voit donc facilement que seul le développement complet permet d'étudier les modifications de l'expression de Δ produites par la modification de ses éléments.

B) RÈGLE PRATIQUE POUR LA CONDUITE DES CALCULS. — Il est recommandé, pour faciliter les opérations ultérieures, de classer les différentes expressions par groupes d'associations d'indices. En effet, à chaque ensemble d'indices correspondent les mêmes indices libres. A tous les polygones du groupe correspondent les mêmes polygones complémentaires. Ainsi, pour calculer le coefficient de y^{n-8} , nous calculerons :

$$1^\circ \sum p_6 p_2, \quad \sum (p_2)_4, \quad \sum p_4 (p_2)_2, \quad \sum (p_3)_2 p_2 ;$$

$$2^\circ \sum p_5 p_3 ;$$

$$3^\circ \sum (p_4)_2 ;$$

$$4^\circ \sum p_8 .$$

Le premier groupe s'obtient à partir du coefficient de y^{n-6} dont les expressions ont été classées par groupes d'associations d'indices. Par exemple, tous les p_6 correspondant à un même ensemble de six indices sont multipliés par le même ensemble de p_2 .

De même, les $\sum p_5 p_3$ se calculent à partir de $\sum p_5$ et les expressions $\sum (p_4)_2$ à partir de $\sum p_4$.

Nous avons donné un exemple de transformation de ce genre dans le paragraphe II.2.4.h. L'opération conduit directement au résultat relatif à l'ensemble des indices pour des expressions $p_q, p_{q'}, p_{q''}$ dans le cas où q, q', q'' sont tous différents mais, si m de ces indices sont égaux, il faut diviser le résultat par m , comme nous l'avons montré dans le calcul du passage de $(p_2)_2$ à $(p_2)_3$ dans le paragraphe II.2.4.i.

C) VÉRIFICATION DU RÉSULTAT DANS LE CAS D'UN DÉTERMINANT COMPLET. — On peut calculer le nombre de fois que chacune des lettres a, b, c va figurer dans l'expression représentant la somme des polygones de m côtés.

Cherchons, par exemple, le nombre de fois que chacune des lettres a, b, c doit figurer dans Σp_5 .

Un élément du déterminant fixe deux indices. Nous obtenons tous les produits p_5 en associant les quatre indices libres, trois par trois. Le nombre d'associations est donné par $4!/3! = 4$. On obtient tous les polygones correspondant à une association déterminée en considérant le nombre de permutations des trois indices associés, qui est $3! = 6$. Chaque élément du déterminant doit donc figurer $4 \times 6 = 24$ fois dans Σp_5 .

Les lettres a et b figurent 6 fois dans le déterminant. Elles doivent donc se trouver 144 fois dans Σp_5 .

La lettre c figure 3 fois.

Effectuons le même calcul pour $\Sigma p_3 p_2$. Cherchons d'abord le nombre de fois qu'un élément figure dans les produits p_2 . Chaque élément fournit un p_2 . Nous avons donc 15 p_2 . A chaque p_2 on peut associer $4!/3! = 4$ triangles. Chaque élément figure $2 \times 4 = 8$ fois dans les p_2 , le coefficient 2 provenant du fait que dans p_2 l'élément considéré figure au carré. Cherchons le nombre de fois qu'un élément déterminé figure dans les p_3 . Nous avons $15 \times 4 = 60$ triangles dont le nombre de côtés est 180. Chaque élément figure donc $180/15 = 12$ fois dans les p_3 . Chaque élément figurant 8 fois dans les p_2 et 12 fois dans les p_3 figure 20 fois dans $\Sigma p_3 p_2$.

Les lettres a et b y figurent $6 \times 20 = 120$ fois. La lettre c y figure $3 \times 20 = 60$ fois.

III. Etude d'un déterminant non symétrique à éléments diagonaux égaux

1. Etude générale. — Dans ce cas, la condition $a_{ik} = a_{ki}$ n'est plus valable et il faut bien distinguer les indices caractérisant les lignes de ceux qui caractérisent les colonnes. En conduisant le raisonnement exactement comme nous l'avons fait dans le premier cas, on obtient les modifications suivantes.

1. Expression des monômes. — a) Les produits p_2 ne représentent plus les carrés des termes, mais les produits de la forme $a_{ik} a_{ki}$.

b) Considérons maintenant les produits p_m avec $m > 2$. Rappelons que la seule conséquence de la relation $a_{ik} = a_{ki}$ est l'existence du facteur 2 qui multiplie tous les p_m si $m > 2$, conséquence entraînée par l'égalité numérique des deux produits cycliques $a_{\alpha\beta} a_{\beta\gamma} \dots a_{\xi\alpha}$ et $a_{\alpha\xi} \dots a_{\gamma\beta} a_{\beta\alpha}$. Cette égalité ne subsistant plus, les facteurs 2 sont supprimés, mais nous adoptons une nouvelle convention suivant laquelle chaque polygone représente une somme de deux produits cycliques

qui se distinguent par le sens de rotation adopté sur la figure représentative. La figure 10, par exemple, représente la somme

$$a_{25} a_{58} a_{84} a_{42} + a_{24} a_{48} a_{85} a_{52}.$$

2. **Signes.** — La règle des signes est maintenue.

3. **Coefficients.** — La modification de notre convention entraîne la suppression du facteur 2.

4. **Expression du déterminant.** — Elle garde la même forme symbolique, mais tous les coefficients numériques sont égaux à 1. La signification des symboles est modifiée conformément au tableau IX.

TABLEAU IX

Symbole	représenté par	Signification dans le cas d'un déterminant	
		symétrique	quelconque
p_2 p_m avec $m > 2$	$i \text{ — } k$ Polygone à m sommets	a_{ik}^2 $a_{ki} a_{il} \dots a_{mk}$	$a_{ik} a_{ki}$ $a_{ki} a_{il} \dots a_{mk} +$ $+ a_{km} \dots a_{li} a_{ik}$

2. **Première application : matrices carrées hermitiques à polynômes caractéristiques indépendants des arguments des éléments.** — Cette étude a été faite en collaboration avec Gouarné [3]. Soit A une matrice carrée d'ordre n . L'élément de cette matrice s'écrit sous la forme

$$a_{ki} = \rho_{ki} \exp (i \varphi_{ki}),$$

en désignant par ρ le module et par φ l'argument.

L'hermiticité de la matrice entraîne les relations

$$\rho_{ki} = \rho_{ik}, \quad \varphi_{ki} = -\varphi_{ik}.$$

Soit $\mathcal{A} = A + y I$ le polynôme caractéristique de la matrice A .

Soit $\mathcal{B} = B + y I$ le polynôme caractéristique de la matrice B des ρ_{ki} , I désignant la matrice unité.

Nous cherchons la condition à réaliser pour que les coefficients des différentes puissances de y soient les mêmes pour $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$. Or, cette égalité est réalisée automatiquement pour les p_2 . On a, en effet, pour $\mathcal{A}$,

$$p_2 = a_{ki} a_{ik} = \rho_{ki} \rho_{ik} \exp [i(\varphi_{ki} + \varphi_{ik})] = \rho_{ki}^2.$$

Considérons maintenant un polygone p_m avec $m > 2$ du polynôme caractéristique $\mathcal{A}$. Il représente une expression de la forme

$$\begin{aligned} & a_{ki} a_{il} \dots a_{mk} + a_{km} \dots a_{li} a_{ik} = \\ & = \rho_{ki} \rho_{il} \dots \rho_{mk} \left\{ \exp [i(\varphi_{ki} + \varphi_{il} + \dots + \varphi_{mk})] + \exp [-i(\varphi_{ki} + \varphi_{il} + \dots + \varphi_{mk})] \right\} \\ & = 2 \rho_{ki} \rho_{il} \dots \rho_{mk} \cos (\varphi_{ki} + \varphi_{il} + \dots + \varphi_{mk}). \end{aligned}$$

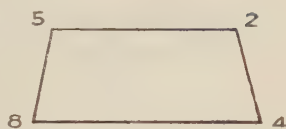


FIG. 10.

Pour que cette expression soit indépendante des φ , il faut que

$$\varphi_{ki} + \varphi_{il} + \dots + \varphi_{mk} = 2K\pi,$$

K étant nul ou égal à un nombre entier quelconque.

Si la condition $\Sigma\varphi = 2K\pi$ est réalisée pour chaque polygone p_m avec $m > 2$, le polygone caractéristique est indépendant des arguments des éléments.

Si cette condition est facilement applicable aux polynômes caractéristiques usuels de chimie théorique, elle devient rapidement inutilisable dans des cas plus compliqués. Un déterminant complet du sixième ordre entraîne la considération de 197 polygones. Nous nous proposons donc de réduire le nombre maximum de conditions à réaliser comme nous l'avons exposé dans une communication à l'Académie des Sciences [4].

A cet effet, démontrons le théorème suivant :

Théorème. — Pour que la somme des arguments des éléments représentés par les côtés d'un polygone quelconque soit égale à $2K\pi$ il faut et il suffit que la somme des arguments des éléments représentés par les côtés d'un triangle quelconque dont un sommet est fixe soit égale à $2K\pi$.

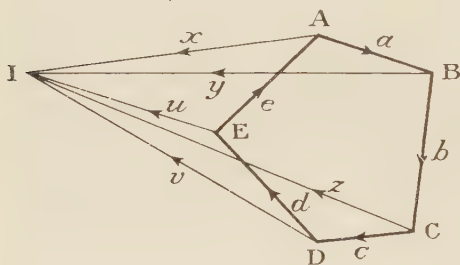


FIG. 11.

Démonstration. — 1° *Cas d'un déterminant complet.* Soit, en effet (fig. 11), un polygone A B C D E, sur lequel nous avons fixé un sens de parcours, et un sommet I de la figure.

Désignons respectivement par $a, b, c, d, e, x, y, z, u, v$ les arguments de AB, BC, CD, DE, EA, AI, BI, CI, DI, EI.

Nous avons, par hypothèse,

$$\begin{aligned} a + y - x &= 2K\pi, & b + z - y &= 2K'\pi, & c + v - z &= 2K''\pi, \\ d + u - v &= 2K'''\pi, & e + x - u &= 2K'''\pi. \end{aligned}$$

En faisant la somme de ces équations, on obtient

$$a + b + c + d + e = 2(K + K' + K'' + K''' + K''')\pi.$$

Réciproquement si, pour un polygone quelconque, on a $\Sigma\varphi = 2K\pi$, cette condition est réalisée en particulier pour les triangles de sommet I.

2° *Cas d'un déterminant incomplet.* On considère les mêmes triangles que dans le cas d'un déterminant complet de même ordre ; les éléments ne figurant pas dans le déterminant interviennent dans la somme par l'argument zéro.

Intérêt du théorème. — Le nombre maximum de conditions est ainsi ramené à $(n-1)(n-2)/2$, soit pour un déterminant du sixième ordre à 10, alors que le nombre de polygones était de 197.

IV. Modification de l'expression d'un déterminant symétrique à éléments diagonaux égaux, résultant de la modification de la valeur numérique de certains éléments

1. **Principe.** — Si l'on modifie les valeurs numériques de certains éléments d'un déterminant symétrique, les figures représentant les coefficients des termes de l'expression du déterminant ne se modifient pas. Seules varient les valeurs numériques des termes représentés par certaines figures, celles qui contiennent l'élément modifié ou celles qui représentent son coefficient. Il s'agit de repérer ces figures.

2. **Méthode de repérage direct.** — Considérons un monôme Ky^p de l'expression d'un déterminant symétrique, dont tous les termes diagonaux sont égaux à y . Supposons que l'on modifie l'élément diagonal d'indice i , en remplaçant pour cet indice y par y' . Il est évident que si la figure représentant K contient le sommet d'indice i , aucun des y de y^p ne correspond à y_i . Ces termes restent donc inchangés. Si, au contraire, la figure représentant K ne contient pas le sommet d'indice i , l'un des y de y^p correspond à cet indice et l'expression Ky^p se transforme en $Ky^{p-1}y'$.

Le procédé est exactement le même s'il s'agit de multiplier par un même facteur m chaque élément non diagonal caractérisé par deux indices différents dont l'un est i . On repère les figures contenant le sommet i et on multiplie pour chacune de ces figures l'expression K par m^2 , car la figure représente un produit dont deux facteurs sont caractérisés par l'indice i .

3. **Exemple de repérage direct : étude du naphtalène.** — Pour le décompte des p_2 et de leurs combinaisons, nous distinguons la partie A en pointillé et la partie B en trait plein (fig. 12). Nous utiliserons l'écriture symbolique suivante :

$$\begin{aligned} A &= p_2 \text{ dans la partie A,} \\ A_2 &= (p_2)_2 \text{ dans la partie A,} \\ A_q B_{q'} &= (p_2)_q \text{ figurant dans la partie A,} \\ &\quad (p_2)_{q'} \text{ figurant dans la partie B.} \end{aligned}$$

1. **Résultats.** — Ils sont donnés par le tableau X.



FIG. 12.

2. Exemples de calculs. — 1° Calculons les $(p_2)_2$ correspondant à AB .	
Le p_2 correspondant à 1-6 de A s'associe à 4 p_2 de B	4
Le p_2 correspondant à 4-5 de A s'associe à 4 p_2 de B	4
Les $3p_2$ correspondant à 1-2, 2-3, 4-5 de A s'associent chacun aux 6 p_2 de B. On a donc $3 \times 6 =$	18
ce qui donne un total de	26
2° Calculons les $(p_2)_3$ correspondant à AB_2 .	
Le p_2 correspondant à 1-6 de A s'associe à $3(p_2)_2$ de B	3
Le p_2 correspondant à 4-5 de A s'associe à $3(p_2)_2$ de B	3
Les $3p_2$ correspondant à 1-2, 2-3, 4-5 de A s'associent chacun aux $9(p_2)_2$ de B. On a donc $3 \times 9 =$	27
ce qui donne le total du tableau	33

TABLEAU X

Nature des termes	Nombre de termes représentés par des figures		Total des termes
	contenant le sommet n° 1	contenant les sommets n°s 1 et 4	
p_2	2	0	11
$(p_2)_2$ A_2	5	4	6
B_2	0	0	9
AB	10	0	26
$(p_2)_3$ A_3	1	1	1
B_3	0	0	2
AB_2	12	0	33
A_2B	21	17	25
p_6	1	1	2
$(p_2)_4$ A_3B	3	3	3
AB_3	2	0	6
A_2B_2	19	16	21
p_6p_2	4	3	6
$(p_2)_5$ A_3B_2	1	1	1
B_3A_2	2	2	2
$p_6(p_2)_2$	2	2	2
p_{10}	1	1	1

4. **Applications à la résolution de problèmes de chimie théorique.** — 1. Remplaçons dans la molécule M l'atome d'indice i auquel correspond dans le déterminant séculaire le terme diagonal $y_i = (\alpha_i - \epsilon)/\beta$ par un atome de nature différente. On suppose, en appliquant la méthode l. c. a. o. négligeant les intégrales de recouvrement des atomes éloignés, que cette opération entraîne simplement le remplacement de α_i par α'_i , ce qui revient pratiquement à remplacer le terme diagonal y_i par $y'_i = (\alpha'_i - \epsilon)/\beta$.

2. Considérons une molécule M. Les électrons π circulent le long des liaisons dont l'ensemble forme, pour ainsi dire, un couloir électronique. Si l'atome d'indice i s'engage dans une combinaison avec un réactif R, Wheland [33] admet que les électrons π , correspondant aux liaisons qui aboutissent à l'atome engagé, sont fixés par la nouvelle combinaison.

Soit $E_0 = 2(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{n-1} + \epsilon_n)$ la contribution des électrons π à l'énergie de la molécule M, ϵ_i étant un des n niveaux d'énergie occupés par les électrons π .

Soit $E = 2(\epsilon'_1 + \epsilon'_2 + \dots + \epsilon'_{n-1})$ la contribution des électrons π à l'énergie de $M'R$, M' étant obtenu à partir de M en supprimant dans M toutes les liaisons aboutissant à l'atome i , ce qui revient pratiquement à la suppression de l'atome i . La contribution des électrons π à la barrière de potentiel de l'atome i est donnée par la relation $\Delta E = E_0 - E$.

Le calcul du déterminant séculaire de M' (conduisant à l'équation séculaire dont

on cherche les solutions ε') consiste à supprimer dans le déterminant séculaire de M tous les éléments d'indice i.

3. *Mise en forme de l'équation séculaire du naphthalène pour des opérations sur les atomes 1 et 4 en utilisant les résultats du tableau X.* — L'équation séculaire du naphthalène est

$$(1) \quad y^{10} - 11 y^8 + 41 y^6 - 65 y^4 + 43 y^2 - 9 = 0.$$

A) MODIFICATION DE L'ÉQUATION SÉCULAIRE, OBTENUE EN POSANT ÉGAL À x L'ÉLÉMENT DIAGONAL D'INDICE 1, TOUS LES AUTRES ÉLÉMENTS DIAGONAUX ÉTANT ÉGAUX À y . — a) y^{10} devient xy^9 .

b) Considérons le coefficient 11 de $-y^8$ qui représente le nombre de p_2 . Ceux-ci se décomposent en deux catégories : 2 contenant l'indice 1, 9 ne contenant pas cet indice. 11 y^8 devient donc $2 y^8 + 9 y^7 x$.

En appliquant ce raisonnement à tous les coefficients, l'équation séculaire devient

$$(2) \quad xy^9 - (2 y^8 + 9 xy^7) + (15 y^6 + 26 xy^5) - (36 y^4 + 29 xy^3) + (32 y^2 + 11 xy) - 9 = 0.$$

B) MODIFICATION DE L'ÉQUATION SÉCULAIRE, PRODUITE PAR LA MODIFICATION DES TERMES DIAGONAUX D'INDICES 1 ET 4. — Nous poserons $y_1 = x$, $y_4 = z$. Si nous considérons les termes de la forme Ky^p nous pouvons les diviser en quatre catégories :

a) y^p ne contient ni x ni z . K est représenté par une figure contenant 1 et 4.

b) y^p contient x et z . La figure représentant K ne contient aucun des sommets 1 et 4.

c) y^p contient x et non z . La figure représentant K contient le sommet 4 sans contenir le sommet 1.

d) y^p contient z et non x . La figure représentant K contient le sommet 1 sans contenir le sommet 4.

Remarque. — En raison de la symétrie de la molécule, il est évident que le nombre des expressions de la catégorie c) est égal à celui des expressions de la catégorie d).

Les transformations des différents termes de l'équation séculaire du naphthalène se font de la façon suivante :

1° y^{10} devient xyz^9 .

2° Le coefficient 11 se décompose en : a) 0, b) $11 - 4 = 7$, c) 2, d) 2.

11 y^8 devient $7 xyz^6 + 2 xy^7 + 2 zy^7$.

3° Le coefficient 41 se décompose en : a) 4, b) $41 - 26 = 15$, c) $15 - 4 = 11$, d) $15 - 4 = 11$.

41 y^6 devient $4y^6 + 15 xyz^4 + 11 xy^5 + 11 zy^5$.

4° Le coefficient 65 se décompose en : a) 20, b) $65 - 52 = 13$, c) $36 - 20 = 16$, d) $36 - 20 = 16$.

65 y^4 devient $20 y^4 + 13 xzy^2 + 16 xy^3 + 16 zy^3$.

5° Le coefficient 43 se décompose en : a) 25, b) $43 - (25 + 14) = 4$, c) $32 - 25 = 7$, d) $32 - 25 = 7$.

$43 y^2$ devient donc $25 y^2 + 4 xz + 7 xy + 7 zy$.

L'équation séculaire du naphthalène devient donc

$$(3) \quad xzy^8 - (7 xzy^6 + 2 xy^7 + 2 zy^7) + (4 y^6 + 15 xzy^4 + 11 xy^5 + 11 zy^5) - (20 y^4 + 13 xzy^2 + 16 xy^3 + 16 zy^3) + (25 y^2 + 4 xz + 7 xy + 7 zy) - 9 = 0.$$

4. Applications. — A) CALCUL DE LA CONTRIBUTION DES ÉLECTRONS π À LA BARRIÈRE DE POTENTIEL DE L'ATOME 1. — Le déterminant séculaire à calculer s'obtient à partir de celui du naphthalène, en supprimant dans ce dernier tous les éléments d'indice 1. Les termes de l'équation (2) se divisent en deux catégories : a) les termes contenant x , b) les termes ne contenant pas x .

Dans les termes a) on supprime x . Les termes de b) sont supprimés complètement car ils correspondent à des figures contenant le sommet 1, qui n'existent plus.

L'équation à considérer est donc

$$(4) \quad y^9 - 9 y^7 + 26 y^5 - 29 y^3 + 11 y = 0.$$

B) CALCUL DE L'ÉQUATION SÉCULAIRE D'UNE MOLÉCULE HÉTÉROATOMIQUE. — Remplaçons dans le naphthalène l'atome de carbone du sommet 1 par un atome d'azote et supposons que cette modification entraîne simplement la modification de l'intégrale coulombienne, par exemple pour l'atome 1 on remplace α_C par $\alpha_C + \beta$ ce qui nous donne $x = y + 1$. Pour obtenir l'équation séculaire de la nouvelle molécule, on n'a qu'à remplacer dans l'équation (2) x par $y + 1$.

C) APPLICATION DE L'ÉQUATION (3). — Dans cette équation, nous avons marqué les termes d'indices 1 et 4. Cette équation permet donc de la même façon

a) d'établir l'équation séculaire de la molécule à deux hétéroatomes (les hétéroatomes se substituant aux atomes de carbone en 1 et 4) ;

b) de calculer l'équation séculaire conduisant à établir la contribution des électrons π à la barrière de potentiel de l'atome 4 de la molécule hétéroatomique en 1.

5. Simplification des calculs par une première introduction de la symétrie de la molécule. — 1. *Principe.* — Lorsque la molécule présente des éléments de symétrie, on sait qu'il est possible de décomposer le déterminant séculaire en un produit de déterminants d'ordre inférieur dont le calcul est bien plus facile.

Si nous considérons ces nouveaux déterminants dont le produit forme le déterminant séculaire, nous remarquons que, s'ils ne sont pas symétriques, ils se ramènent très facilement à des déterminants symétriques à termes diagonaux inégaux.

Le calcul de leur expression peut encore se faire en utilisant la méthode des polygones.

2. *Exemple : naphthalène.* — Dans les méthodes usuelles, on décompose le déterminant séculaire en un produit de déterminants d'ordre inférieur en tenant compte du fait suivant : deux atomes symétriques par rapport à un axe ont, au signe près, le même coefficient de fonction d'onde atomique pour chaque niveau d'énergie. On attribue à deux atomes symétriques le même indice (fig. 13). En choisissant dans la figure représentant la formule du naphthalène l'axe de symé-

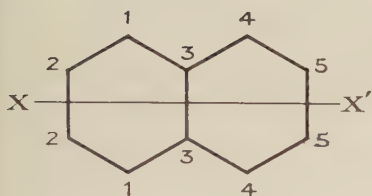


FIG. 13.

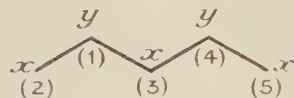


FIG. 14.

trie XX' , les deux déterminants dont le produit forme le déterminant séculaire cherché s'écrivent de la façon suivante :

	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
1	y	1	1			1	y	1	1		
2	1	$y+1$				2	1	$y-1$			
3	1		$y+1$	1		3	1		$y-1$	1	
4			1	y	1	4			1	y	1
5				1	$y+1$	5				1	$y-1$

La figure 14 représente les deux déterminants du cinquième ordre, en remplaçant x pour le premier par $y + 1$ et pour le second par $y - 1$.

Le nombre entre parenthèses indique le numéro de l'atome, la lettre qui l'accompagne le terme diagonal correspondant.

Le calcul des deux déterminants conduit à deux polynômes conjugués dont le produit est

$$[y^5 + 3y^3 - 4y(y^2 + 1) + 3y]^2 - [3y^4 - 7y^2 + 3]^2$$

qui nous conduit à l'équation séculaire du naphthalène obtenue précédemment par la méthode directe.

Remarque. — Nous aurions, évidemment, pu considérer deux axes de symétrie perpendiculaires, ce qui nous aurait conduit à des déterminants encore plus simples (deux du troisième ordre et deux du second ordre). Nous avons choisi un axe seulement, parce que le calcul nous servira d'exemple au paragraphe IV.5.3.

3. Repérage de certains éléments diagonaux du déterminant dans l'équation séculaire pour un cas particulier. — Ce procédé a fait l'objet d'une communication à l'Académie des Sciences [5].

La décomposition du déterminant séculaire en un produit de déterminants d'ordre inférieur s'applique à des molécules présentant des axes de symétrie et dont tous les atomes sont identiques, ce qui entraîne l'égalité de tous les éléments diagonaux.

Mais si, le squelette restant fixe, on modifie la nature d'un atome, la disparition des axes de symétrie entraîne l'obligation de faire le calcul complet du déterminant correspondant.

Nous allons montrer qu'au cas où le problème comporte simplement certaines modifications du terme diagonal, il est parfois possible d'utiliser la symétrie géo-

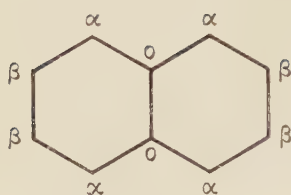


FIG. 15.

métrique (qui est maintenue) pour obtenir la simplification du calcul.

Dans la molécule à atomes identiques, nous pouvons classer les atomes par familles, de façon qu'à l'intérieur de chaque famille un atome peut se substituer à l'autre par l'une des opérations du groupe de symétrie de la molécule.

Dans le cas du naphthalène, par exemple (fig. 13), en considérant notre calcul du paragraphe IV.5.2, deux atomes d'une même famille sont symétriques par rapport à l'axe XX' . Si nous avons considéré deux axes de symétrie perpendiculaires, nous aurions obtenu trois familles (fig. 15): la famille des atomes α qui comprend 4 atomes, la famille des atomes β qui comprend 4 atomes et la famille des atomes o qui comprend 2 atomes.

Le cas particulier que nous considérons est celui où une famille comprend deux atomes (c'est le cas de notre calcul du paragraphe IV.5.2 et c'est pour nous servir de cet exemple que nous n'avons considéré qu'un axe de symétrie).

Nous nous proposons de faire le calcul du paragraphe IV.5.2 en repérant dans l'expression obtenue les éléments diagonaux relatifs aux atomes qui, dans la figure 13, portent le n° 1.

A cet effet, attribuons aux atomes 1 l'élément diagonal z , tous les autres éléments diagonaux restant égaux à y . La reprise du calcul du paragraphe IV.5.2 nous conduit au déterminant séculaire suivant :

$$z^2 y^8 - 7 z^2 y^6 - 4 zy^7 + 15 z^2 y^4 + 4 y^6 + 22 zy^5 - 32 zy^3 - 13 z^2 y^2 - 20 y^4 + 14 zy + 4 z^2 + 25 y^2 - 9 = 0.$$

Mais l'élément diagonal z peut se rapporter à deux atomes différents. Attribuons maintenant à ces deux atomes respectivement les éléments diagonaux z' et z'' qui, dans l'expression précédente, se substitueront à z par les considérations suivantes.

L'équation séculaire contient des termes de la forme ay^p qui restent inchangés, de la forme $ay^p z$ qui, par raison de symétrie, se transforment en $(a/2)(z'y^p + z''y^p)$, de la forme $ay^p z^2$ qui se transforment en $ay^p z' z''$.

L'équation séculaire s'écrira

$$z' z'' y^8 - 7 z' z'' y^6 - 2 y^7 (z' + z'') + 15 z' z'' y^4 + 4 y^6 + 11 y^5 (z' + z'') - 16 y^3 (z' + z'') - 13 z z' y^2 - 20 y^4 + 7 y (z' + z'') + 4 z z' + 25 y^2 - 9 = 0,$$

équation que nous avons déjà obtenue par la méthode de repérage direct (§ IV.4.3).

V. Classification par configurations des termes de l'expression d'un déterminant symétrique [4]

1. **Définitions.** — Considérons un déterminant symétrique pouvant être représenté par une figure admettant des axes de symétrie. Nous appellerons un tel déterminant *géométriquement intersymétrique*.

Si, en plus, les sommets symétriques représentent des éléments diagonaux égaux et que les côtés symétriques représentent des éléments non diagonaux

égaux, nous appellerons ce déterminant un déterminant *parfaitement intersymétrique*.

Deux déterminants symétriques sont dits *homologues* lorsqu'ils sont représentés par la même figure.

2. But de l'étude. — On sait que les expressions des déterminants parfaitement intersymétriques se calculent facilement par décomposition en un produit de déterminants d'ordre inférieur.

Nous nous proposons de passer de l'expression d'un déterminant parfaitement intersymétrique à celle d'un déterminant homologue géométriquement intersymétrique, en utilisant simplement la symétrie géométrique commune aux deux.

3. Principe. — Soit un déterminant parfaitement intersymétrique Δ_1 . Soit F_1 son expression. Soit Δ_2 le déterminant géométriquement intersymétrique homologue de Δ_1 . Soit F_2 l'expression de Δ_2 .

On passe de Δ_1 à Δ_2 en modifiant la valeur numérique de certains éléments de Δ_1 .

Si dans F_1 on arrive à repérer les termes contenant comme facteurs les éléments modifiés de Δ_1 , on passera facilement de F_1 à F_2 . Le problème de cette transformation est donc essentiellement un problème de repérage d'éléments du déterminant dans son expression.

4. Expression générale du déterminant symétrique relatif à une figure donnée [6]. — Chaque élément du déterminant est caractérisé par deux indices, tandis que dans l'expression (pour des raisons de simplification souvent impérieuses), on omet en général les indices considérés.

Si l'on conduisait le calcul en conservant les indices, on obtiendrait évidemment une expression applicable à tout déterminant symétrique pouvant être représenté par la même figure. Mais ce procédé de calcul présente dans la majorité des cas de graves difficultés.

Ainsi, l'expression du déterminant représenté par la formule du naphthalène est une somme de 170 termes. L'expression d'un autre déterminant du dixième ordre que nous avons étudié est une somme de 120 724 termes.

Nous allons montrer que, dans certains cas, les calculs sont parfaitement abordables dans la systématique de la méthode des polygones, en classant convenablement les différents termes de l'expression.

5. Les configurations. — **1. Représentation d'un terme de l'expression d'un déterminant symétrique.** — Un tel terme est de la forme Ky^s (en supposant tous les termes diagonaux égaux à y). La figure représentant le déterminant d'ordre n étant en pointillé, nous pouvons tracer en trait plein les polygones représentant K . Les s sommets libres représentent y^s .

2. Définition d'une configuration. — Nous appellerons configuration l'ensemble des s sommets libres.

Remarque. — La figure représentant K détermine la configuration correspondante mais à une configuration déterminée peuvent correspondre une série de figures représentant K .

Exemple. — La figure 16 donne un exemple de K différents correspondant à une configuration donnée.



FIG. 16.

3. Cas d'un déterminant parfaitement intersymétrique. — A) DÉFINITION DE CONFIGURATIONS ÉGALES. — Deux configurations sont égales lorsqu'elles dérivent l'une de l'autre par l'une des opérations du groupe de symétrie de la figure représentative du déterminant. Un ensemble de configurations égales forme un groupe.

B) PROPRIÉTÉ FONDAMENTALE. — Les coefficients des termes de l'expression du déterminant correspondant à des configurations égales sont égaux.

C) CONVENTION. — Les configurations égales sont représentées graphiquement par l'une quelconque d'entre elles.

6. Application : repérage des éléments diagonaux dans l'expression d'un déterminant parfaitement intersymétrique. — 1. *Le nombre de groupes de configurations égales d'un déterminant parfaitement intersymétrique est relativement réduit.* — Comparons pour les deux déterminants cités précédemment le nombre de termes de l'expression du déterminant au nombre de groupes de configurations égales, c'est-à-dire au nombre de figures à étudier.

Nombre de termes	170	120 724
Nombre de groupes de configurations égales	47	240

2. *La simple vue de la configuration permet de déterminer les termes correspondant au groupe* 1^o contenant un élément diagonal déterminé, 2^o contenant simultanément deux éléments diagonaux déterminés. Considérons, par exemple, un déterminant parfaitement intersymétrique représenté par la formule du naphthalène. Cherchons à repérer les termes contenant l'élément diagonal correspondant à un sommet en α déterminé d'indice 1. Considérons une figure déterminée représentant un groupe de configurations égales. A cette figure correspond l'ensemble des termes $y^s \Sigma K$.

La somme des termes contenant y_1 est donnée immédiatement par l'expression $\frac{m}{4} y^s \Sigma K$, si l'on désigne par m le nombre de fois que le sommet α se trouve dans la figure représentative du groupe.

De même, si nous voulons déterminer la somme des termes du groupe contenant simultanément y_1 et y_2 , 2 étant l'indice du sommet β placé en ortho par rapport à 1, nous n'avons qu'à compter dans la figure le nombre m' de sommets β voisins du sommet α . L'expression cherchée sera

$$\frac{m}{4} y^s \Sigma K.$$

3. *Calculs effectués par cette méthode.* — Après avoir établi l'équation séculaire du naphthalène en tenant compte des intégrales de recouvrement des

atomes éloignés, nous avons appliqué la méthode pour obtenir les équations séculaires de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

Nous sommes parti du déterminant parfaitement intersymétrique du naphthalène pour établir les expressions des déterminants géométriquement intersymétriques. Le nombre des termes des expressions de chacun des trois déterminants est le même, soit 120 724.

TABLEAU XI

Nombre d'équations	Nombre de termes
7	18 506
7	25 198
4	8 660

L'application de la méthode nous a conduit à établir les équations séculaires permettant le calcul de la contribution des électrons π aux barrières de potentiel des atomes de la quinoléine et de l'isoquinoléine. Le nombre d'équations et le nombre de termes de chaque équation sont indiqués dans le tableau XI.

4. **Exemple de calcul.** — Considérons le déterminant représenté par la figure 34. Choissant les notations des éléments diagonaux de façon à les adapter à la symétrie de la figure, nous désignerons par X les éléments diagonaux 1, 4, 7 et 10, Z les éléments diagonaux 2, 3, 8 et 9, V les éléments diagonaux 5 et 6, comme l'indique la figure 17.

Considérons l'ensemble des termes du quatrième degré du déterminant, c'est-à-dire comportant 4 facteurs constitués par des éléments diagonaux. Ils peuvent se diviser en 60 configurations qui se classent elles-mêmes de la façon suivante :

12 configurations XVZ^2 ,	2 configurations X^3V ,
4 configurations XV^2Z ,	4 configurations X^3Z ,
4 configurations XZ^3 ,	2 configurations VZ^3 ,
12 configurations X^2Z^2 ,	3 configurations V^2Z^2 ,
12 configurations X^2VZ ,	1 configuration X^4 ,
3 configurations X^2V^2 ,	1 configuration Z^4 .

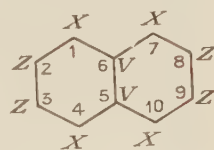


FIG. 17.

La figure 18 représente les 12 configurations X^2Z^2 .

Une simple lecture permet de réaliser la transformation du développement

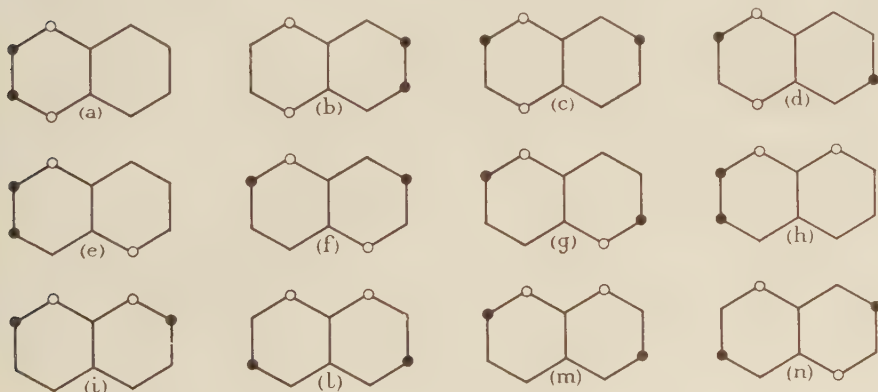


FIG. 18.

résultant de la modification de n'importe quel ensemble d'éléments diagonaux, si l'on connaît le coefficient correspondant à chaque figure.

Soient $k_a, k_b, \dots, k_n$ les coefficients correspondant aux schémas (a), (b), ..., (n) de la figure 18. Classons les termes du développement en fonction des éléments diagonaux 1 et 8. Le résultat obtenu par lecture directe sur la figure 18 est donné par le tableau XII.

TABLEAU XII

	Coefficients des termes contenant comme éléments diagonaux			
	1 sans 8	8 sans 1	1 et 8	ni 1 ni 8
k_a	$k_a/2$	$k_a/2$		
k_b			$k_b/2$	$k_b/2$
k_c	$k_c/4$	$k_c/4$	$k_c/4$	$k_c/4$
k_d	$k_d/4$	$k_d/4$	$k_d/4$	$k_d/4$
k_e	$k_e/4$	$k_e/4$	$k_e/4$	$k_e/4$
k_f	$k_f/4$	$k_f/4$	$k_f/4$	$k_f/4$
k_g	$k_g/2$	$k_g/2$		
k_h	$k_h/4$	$k_h/4$	$k_h/4$	$k_h/4$
k_i			$k_i/2$	$k_i/2$
k_l	$k_l/2$	$k_l/2$		
k_m	$k_m/4$	$k_m/4$	$k_m/4$	$k_m/4$
k_n			$k_n/2$	$k_n/2$

7. Configurations complètes. — 1. Définition. — Lorsque sur la figure représentant un groupe de configurations égales on ne marque pas seulement les sommets, mais aussi le polygone correspondant, on a une configuration complète. Un groupe de configurations égales comprend, en général, plusieurs groupes de configurations complètes. Par exemple, le groupe de configurations égales de la figure 16 comprend les trois groupes de configurations complètes a, b et c. Cette représentation est possible lorsque le déterminant n'est pas trop compliqué, ce qui est le cas pour les déterminants usuels de la chimie théorique si on néglige les intégrales de recouvrement des atomes éloignés. Nous indiquons au paragraphe suivant l'ensemble des configurations complètes correspondant au naphthalène.

2. Configurations complètes relatives au déterminant séculaire du naphthalène (1. c. a. o.). — Voir tableau XIII.

Le tableau XIII est divisé en 6 parties qui correspondent respectivement aux coefficients des différentes puissances de y .

3. Application. — Si l'on possède l'ensemble des schémas correspondant aux différents groupes de configurations complètes, on calcule immédiatement la modification de l'expression du déterminant résultant de la modification des valeurs numériques de n'importe quel ensemble d'éléments du déterminant.

Remarquons tout de suite que le tableau nous donne immédiatement l'expression du déterminant séculaire du naphthalène. En effet, pour obtenir les coefficients des différentes puissances de y , nous n'avons qu'à faire la somme des coefficients des configurations correspondantes.

En rappelant que les éléments diagonaux correspondant au déterminant du

naphtalène représenté par la figure 19 sont tous égaux à y et que les autres éléments sont tous égaux à 1, posons-nous le problème suivant :

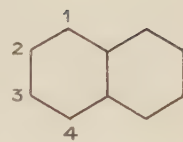


FIG. 19.

Comment se modifie l'expression du déterminant si l'on modifie l'élément diagonal d'indice 1 (soit X sa nouvelle valeur), ainsi que le terme d'indice 3-4 (soit a sa nouvelle valeur) ? Pour résoudre ce problème, nous n'avons qu'à examiner le tableau XIII en analysant les configurations. Le résultat est donné par le tableau XIV.

L'examen du tableau XIV nous conduit à l'expression cherchée qui est

$$Xy^9 - Xy^7(8 + a^2) + 2y^8 + Xy^5(20 + 6a^2) + y^6(13 + 2a^2) - Xy^3(20 + 9a^2) - (24 + 2a + 10a^2)y^4 + Xy(7 + 4a^2) + y^2(6a + 12a^2 + 14) - (4a^2 + 4a + 1).$$

VI. Dérivées d'un déterminant symétrique

1. Dérivée par rapport à un élément diagonal. — 1. Cas d'un déterminant symétrique quelconque. — Considérons un indice r déterminé. Les figures représentant les différents termes de l'expression du déterminant peuvent se diviser en deux catégories :

1^o Figures dans lesquelles l'indice r est représenté par un point isolé. Les termes correspondants sont des produits dont l'un des facteurs est l'élément diagonal y_r . La somme de ces termes peut se mettre sous la forme Ay_r .

2^o Figures dans lesquelles le point d'indice r est le sommet d'un polygone. Soit B la somme des termes qu'elles représentent. Soit F l'expression du déterminant. On a $F = Ay_r + B$. Si dans la figure représentant le déterminant on supprime le point d'indice r , on produit les modifications suivantes :

Dans les figures de 1^o le point d'indice r est supprimé. La somme des termes représentée par l'ensemble de ces figures est A .

Les figures de 2^o sont supprimées complètement car il n'existe plus de polygones de sommet d'indice r .

Conclusion. — Si dans la figure représentant un déterminant symétrique dont l'expression est F on supprime un sommet d'indice r , la figure obtenue représente un déterminant symétrique dont l'expression est dF/dy_r , y_r étant l'élément diagonal d'indice r .

2. Cas où la figure représentant le déterminant admet des axes de symétrie. — **Théorème.** — Considérons une famille de sommets symétriques comprenant m sommets. Soient $x_1, x_2, \dots, x_m$ les éléments diagonaux du déterminant qui leur correspondent. L'expression du déterminant s'écrit sous la forme

$$F(x_1, x_2, \dots, x_m).$$

Si nous posons $x_1 = x_2 = \dots = x_m = x$ on peut la mettre sous la forme $G(x)$.

Considérons la figure obtenue en supprimant dans la figure initiale l'un des m sommets considérés, par exemple le sommet d'indice r . Cette nouvelle figure représente un déterminant symétrique dont l'expression est

$$\frac{1}{m} \frac{dG}{dx}.$$

TABLEAU XIII

N° du schéma	Degré	Coefficient	Schéma	N° du schéma	Degré	Coefficient	Schéma
1	10	1		17	6	+4	
2	8	-2		18	»	+2	
3	»	-1		19	»	+2	
4	»	-4		20	4	-1	
5	»	-4		21	»	-4	
6	6	+1		22	»	-4	
7	»	+2		23	»	-2	
8	»	+4		24	»	-4	
9	»	+4		25	»	-4	
10	»	+4		26	»	-4	
11	»	+4		27	»	-2	
12	»	+2		28	»	-2	
13	»	+2		29	»	-4	
14	»	+2		30	»	-2	
15	»	+4		31	»	-2	
16	»	+4		32	»	-2	

TABLEAU XIII (suite)

N° du schéma	Degré	Coefficient	Schéma	N° du schéma	Degré	Coefficient	Schéma
33	4	—4		45	2	+8	
34	»	—4		46	»	+4	
35	»	—4		47	»	+4	
36	»	—4		48	»	+1	
37	»	—4		49	»	+4	
38	»	—4		50	»	+4	
39	»	—4		51	»	+2	
40	2	+4		52	»	+2	
41	»	—2		53	0	—1	
42	»	+2		54	»	—2	
43	»	+2		55	»	—4	
44	»	+4		56	»	—2	

Démonstration. — On a, en effet,

$$\frac{dG}{dx} = \frac{\partial F}{\partial x_1} + \frac{\partial F}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_m}.$$

Comme tous les termes de la somme sont égaux, on a

$$\frac{dG}{dx} = m \frac{\partial F}{\partial x_r}, \quad \frac{\partial F}{\partial x_r} = \frac{1}{m} \frac{dG}{dx}.$$

TABLEAU XIV. — Analyse des configurations. Coefficients des expressions.

N° du schéma	Degré	Terme contenant X seul	Terme contenant a seul	Terme contenant a^2 seul	Terme contenant X et a	Terme contenant X et a^2
1	10	1				
2	8	-2				
3		-1				
4		-2				-1
5		-3				
6	6	+1				
7		+2				
8		+2				+1
9		+3				
10		+3				
11		+2				+1
12		+1				
13				+1		+1
14						+1
15		+2		+1		
16		+1				+1
17		+1				+1
18		+1				
19		+1				
20	4	-1				
21		-3				
22		-2				-1
23		-1				
24		-2				
25		-1				-1
26		-1				-1
27		-1				
28		-1				
29		-2				
30		-1				
31				-1		-1
32						-1
33		-2	-2			
34				-2		-1
35				-1		-1
36				-1		-1
37		-1		-2		
38						-1
39		-1		-1		
40	2	+2	+2			
41		+1		+1		
42		+1				
43		+1				
44		+1		+2		
45			+4			+2
46						+1
47				+2		+1
48				+1		
49		+1		+1		
50				+3		
51				+1		
52				+1		
53	0			-1		
54				-1		
55			-2			
56			-2	-2		

3. **Applications.** — A) EXEMPLES D'APPLICATION AUX PROBLÈMES DE CHIMIE THÉORIQUE [7]. — Nous choisirons nos exemples en utilisant la méthode de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (l. c. a. o.) sans tenir compte des intégrales de recouvrement, étant entendu que la méthode s'applique à tous les cas.

a) *Cas du benzène.* Tous les atomes font partie de la même famille. Tous les termes diagonaux sont égaux. Désignons-les par Y . L'équation séculaire est

$$Y^6 - 6 Y^4 + 9 Y^2 - 4 = 0.$$

En dérivant et en divisant par 6, nous obtenons l'équation séculaire du pentadiényle

$$Y^5 - 4 Y^3 + 3 Y = 0.$$

b) *Cas du naphthalène.* — Nous avons trois familles d'atomes dérivant les unes des autres par symétrie. Attribuons le terme diagonal X aux atomes α , Z aux atomes β et Y aux atomes centraux. L'équation séculaire s'écrit

$$\begin{aligned} X^4 Y^2 Z^4 - (2 X^4 Y^2 Z^2 + X^4 Z^4 + 4 X^3 Y^2 Z^3 + 4 X^3 Y Z^4) + \\ + (X^4 Y^2 + 2 X^4 Z^2 + 4 X^3 Y^2 Z + 8 X^3 Y Z^2 + 4 X^3 Z^3 + 6 X^2 Y^2 Z^2 + \\ + 12 X^2 Y Z^3 + 4 X^2 Z^4) - \\ - (X^4 + 4 X^3 Y + 4 X^3 Z + 2 X^2 Y^2 + 12 X^2 Y Z + 18 X^2 Z^2 + 4 X Y^2 Z + \\ + 12 X Y Z^2 + 8 X Z^3) + \\ + (10 X^2 + 4 X Y + 20 X Z + Y^2 + 4 Y Z + 4 Z^2) - 9 = 0. \end{aligned}$$

En dérivant par rapport à X , par exemple, et en divisant par 4, nous obtenons l'équation séculaire du squelette conjugué, utile au calcul de la contribution des électrons à la barrière de potentiel d'une substitution en α sur le naphthalène, soit

$$\begin{aligned} X^3 Y^2 Z^4 - (2 X^3 Y^2 Z^2 + X^3 Z^4 + 3 X^2 Y^2 Z^3 + 3 X^2 Y Z^4) + \\ + (X^3 Y^2 + 2 X^3 Z^2 + 3 X^2 Y^2 Z + 6 X^2 Y Z^2 + 3 X^2 Z^3 + 3 X Y^2 Z^2 + \\ + 6 X Y Z^2 + 2 X Z^4) - \\ - (X^3 + 3 X^2 Y + 3 X^2 Z + X Y^2 + 6 X Y Z + 9 X Z^2 + Y^2 Z + 3 Y Z^2 + 2 Z^3) + \\ + 5 X + Y + 5 Z = 0, \end{aligned}$$

ce qui donne, en posant $X = Y = Z$,

$$Y^9 - 9 Y^7 + 26 Y^5 - 29 Y^3 + 11 Y = 0.$$

B) MODIFICATION DE L'EXPRESSION D'UN DÉTERMINANT RÉSULTANT DE LA MODIFICATION DE CERTAINS ÉLÉMENTS. — Le calcul de la dérivée de l'expression du déterminant est intéressant pour la recherche de la transformation de cette expression lorsque certains éléments se modifient comme le montrent les tableaux XV et XVI.

D'autre part, nous avons vu qu'au cas où la figure représentative du déterminant admettait des axes de symétrie, le calcul de la dérivée se simplifiait. En appliquant les résultats du paragraphe VI.1.2, nous obtenons le tableau XVI, en désignant par y_r un élément diagonal quelconque de la famille comprenant m sommets symétriques.

TABLEAU XV

Modification des éléments du déterminant (on désigne par y_r l'élément diagonal d'indice r)	Nouvelle expression du déterminant, F étant son expression avant la modification
y_r est remplacé par $y_r + \alpha$	$F + \alpha \frac{\partial F}{\partial y_r}$
y_r est remplacé par αy_r	$F + (\alpha - 1) y_r \frac{\partial F}{\partial y_r}$
y_r est remplacé par αy_r et, en plus, les éléments non diagonaux contenant l'indice r sont multipliés par β .	$\alpha y_r \frac{\partial F}{\partial y_r} + \beta^2 \left(F - y_r \frac{\partial F}{\partial y_r} \right)$

TABLEAU XVI

Modification des éléments du déterminant	Nouvelle expression du déterminant, F étant son expression avant la modification
y_r est remplacé par $y_r + \alpha$	$F + \frac{\alpha}{m} \frac{\partial F}{\partial y_r}$
y_r est remplacé par αy_r	$F + \frac{\alpha - 1}{m} y_r \frac{\partial F}{\partial y_r}$
y_r est remplacé par αy_r et, en plus, les éléments non diagonaux contenant l'indice du sommet modifié sont multipliés par β .	$\frac{\alpha y_r}{m} \frac{\partial F}{\partial y_r} + \beta^2 \left(F - \frac{y_r}{m} \frac{\partial F}{\partial y_r} \right)$

2. **Dérivée par rapport à un élément non diagonal.** — Soit t_{rs} l'élément du déterminant placé dans la ligne r et dans la colonne s .

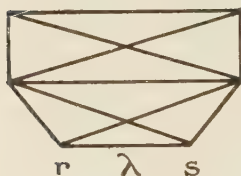
Posons $t_{rs} = \lambda'$, $t_{sr} = \lambda''$. Puisque le déterminant est symétrique, nous avons $\lambda' = \lambda'' = \lambda$. Soit $t_{rr} = y_r$ et $t_{ss} = y_s$.

Le déterminant représenté par la figure 20a a une expression F qui peut se mettre sous la forme

$$(5) \quad F = A + B\lambda - C\lambda^2.$$

Nous pouvons, en effet, diviser les termes de la somme en trois catégories.

A représente la somme des termes du développement dont chacun constitue un produit ne comprenant pas le facteur λ . Il est évident que A est un déterminant symétrique représenté par la figure 20 b obtenue à partir de la figure 20 a en supprimant dans cette dernière le segment représentant λ . Soit F_λ l'expression de ce déterminant, $A = F_\lambda$.



(a)



(b)



(c)

FIG. 20.

$B\lambda$ représente la somme des termes du développement dont chacun constitue un produit comprenant le facteur λ au premier degré. Chaque terme de la somme est représenté par une figure contenant un polygone autre que p_2 dont l'un des côtés est λ .

— $C\lambda^2$ est la somme des produits dont chacun est représenté par une figure contenant λ sous forme de p_2 . Il est évident que C est un déterminant symétrique représenté par la figure 20 c obtenue en supprimant dans la figure 20a les sommets d'indices r et s . L'expression de ce déterminant est F_{rs} .

$$C = F_{rs} = \frac{\partial^2 F}{\partial y_r \partial y_s}.$$

En remplaçant dans l'égalité (5) A et C par leurs valeurs, on obtient

$$(6) \quad F = F_\lambda + B\lambda - \lambda^2 F_{rs},$$

$$(7) \quad B\lambda = F - F_\lambda + \lambda^2 F_{rs},$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = B - 2\lambda F_{rs}.$$

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{F - F_\lambda}{\lambda} - \lambda F_{rs}}.$$

Calculons maintenant $\partial F / \partial \lambda'$. Les éléments λ' et λ'' étant symétriques, la relation (6) s'écrit, en explicitant,

$$(8) \quad F = F_\lambda + \frac{B}{2} (\lambda' + \lambda'') - \lambda' \lambda'' F_{rs},$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda'} = \frac{B}{2} - \lambda'' F_{rs}$$

et, puisque $\lambda'' = \lambda$,

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda'} = \frac{B}{2} - \lambda F_{rs},$$

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial \lambda'} = \frac{1}{2} \frac{\partial F}{\partial \lambda}}.$$

VII. Applications

1. Calcul des grandeurs caractéristiques d'une molécule à partir des dérivées partielles du déterminant séculaire [8] (méthode l. c. a. o. en négligeant les interactions des atomes éloignés). — 1. *Expression des grandeurs d'après Coulson & Longuet-Higgins* [9]. — Les expressions sont de deux sortes. Elles sont données par le tableau XVII.

On utilise, en général, les formules de la colonne 1. Mais celles-ci nécessitent la résolution pour chaque niveau d'énergie des n équations linéaires homogènes donnant les relations entre les c_{rj} des différents atomes dont les valeurs numériques s'obtiennent par normalisation.

TABLEAU XVII

	Colonne 1	Colonne 2
Charge de l'atome r	$q_r = 2 \sum_{j=1}^m c_{rj}^2$	$q_r = 2 \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} \right)_{\Delta=0}$
Autopolarisabilité de l'atome r	$\pi_{r,r} = 4 \sum_{j=1}^m \sum_{k=m+1}^n \frac{c_{rj}^2 c_{rk}^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_k}$	$\pi_{r,r} = 2 \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \alpha_r^2} \right)_{\Delta=0}$
Indice de liaison des atomes r et s	$p_{rs} = 2 \sum_{j=1}^m c_{rj} c_{sj}$	$p_{rs} = \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta_{rs}} \right)_{\Delta=0}$

Les formules de la colonne 2, par contre, donnent directement pour chaque atome (ou pour chaque liaison) les expressions qui interviennent dans le calcul et qui sont *valables pour tous les niveaux d'énergie*. Seules leurs valeurs numériques se modifient lorsqu'on passe d'un niveau à l'autre.

Mais ces expressions semblent être trop théoriques. Nous nous proposons de les expliciter, de façon à les rendre utilisables pratiquement.

Il s'agit donc de résoudre les problèmes de calcul des grandeurs considérées en établissant les expressions des dérivées partielles de l'énergie par rapport aux éléments du déterminant séculaire et en calculant leurs valeurs pour les solutions ε_j de l'équation séculaire.

2. Cas où tous les niveaux d'énergie de la molécule sont simples. —

A) PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — Nous désignerons par α_r l'intégrale coulombienne de l'atome r, par α l'intégrale coulombienne de l'atome s et par β_{rs} l'intégrale de résonance des atomes r et s.

L'équation séculaire de la molécule considérée M s'écrit, dans le cadre de la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques négligeant les intégrales de recouvrement des atomes éloignés,

$$F(\dots, \alpha_r - \varepsilon, \alpha_s - \varepsilon, \beta_{rs}, \dots) = 0.$$

Désignons par μ l'un quelconque des paramètres α et β qui sont, en général, les données du problème. Si l'on impose à μ une variation infiniment petite du on obtient une nouvelle molécule M' dont l'équation séculaire est

$$F + dF = 0.$$

On obtient les différents niveaux d'énergie $\varepsilon_j + \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial \mu} d\mu$ de M' à partir des niveaux correspondants ε_j de M en posant

$$dF = \left[\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mu} + \frac{\partial F}{\partial \mu} \right] d\mu = 0 \quad \text{pour} \quad \varepsilon = \varepsilon_j.$$

B) RÉSULTATS. — On arrive ainsi aux expressions suivantes [9] :

$$(9) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} = - \frac{\partial F / \partial \alpha_r}{\partial F / \partial \varepsilon},$$

$$(10) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta_{rs}} = - \frac{\partial F / \partial \beta_{rs}}{\partial F / \partial \varepsilon}.$$

Pour obtenir $\partial^2 \varepsilon / \partial \alpha_r^2$ il suffit de poser $d^2 F = 0$. On a ainsi

$$(11) \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \alpha_r^2} = - \frac{\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon \partial \alpha_r} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r}}{\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}}.$$

C) REMARQUES. — a) $F(\varepsilon)$ est un polynôme du n^{me} degré en ε ayant n racines réelles qui, par hypothèse, sont simples.

$\partial F / \partial \alpha_r$ est un polynôme en ε de degré $n-1$. D'après le théorème de MacDonald [10], les $n-1$ racines de $\partial F / \partial \alpha_r$ se trouvent une par une dans les $n-1$ intervalles déterminés par les racines successives de F . On peut, du reste, le montrer d'une façon très simple. Considérons deux racines successives ε_i et ε_j de F .

Les valeurs de l'expression $-(\partial F / \partial \alpha_r) / (\partial F / \partial \varepsilon)$ sont positives ou nulles pour $\varepsilon = \varepsilon_i$ et $\varepsilon = \varepsilon_j$. En effet, elles sont respectivement égales à c_{ir}^2 et c_{jr}^2 . D'autre part, les valeurs de $\partial F / \partial \varepsilon$ ont des signes contraires pour $\varepsilon = \varepsilon_i$ et $\varepsilon = \varepsilon_j$. Il en résulte que si pour $\varepsilon = \varepsilon_i$ et $\varepsilon = \varepsilon_j$ les valeurs de $\partial F / \partial \alpha_r$ sont différentes de zéro, elles sont également de signes contraires.

On peut en conclure que dans chacun des $n-1$ intervalles déterminés par deux racines successives de F se trouve au moins une racine de $\partial F / \partial \alpha_r$. Comme $\partial F / \partial \alpha_r$ a $n-1$ racines, chacune d'elles se trouve seule dans un intervalle déterminé.

b) Nous avons la relation

$$c_{jr}^2 c_{js}^2 = \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_s} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_j} = \frac{1}{4} \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta_{rs}} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_j}.$$

Nous en déduisons

$$\left[\left(\frac{\partial F}{\partial \beta_{rs}} \right)^2 \right]_{\varepsilon=\varepsilon_j} = 4 \frac{\partial F}{\partial \alpha_r} \frac{\partial F}{\partial \alpha_s} \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_j}.$$

3. **Cas des niveaux d'énergie doubles.** — A) Un tel niveau ε_j se décompose en deux niveaux ε_j' et ε_j'' . L'application de la théorie des perturbations [11] montre que les contributions de ces niveaux sont respectivement

$$\begin{aligned} \text{pour } q_r, & \quad \frac{\partial \varepsilon_j' + \partial \varepsilon_j''}{\partial \alpha_r}; \\ \text{pour } \pi_{rr}, & \quad \frac{\partial^2 \varepsilon_j' + \partial^2 \varepsilon_j''}{\partial \alpha_r^2}; \\ \text{pour } p_{rs}, & \quad \frac{\partial \varepsilon_j' + \partial \varepsilon_j''}{\partial \beta_{rs}}. \end{aligned}$$

B) Il résulte de la remarque a) du paragraphe VII.1.2.C que, dans le cas d'une racine double, on a $\partial F/\partial \alpha_r = 0$ et, de la remarque b) du même paragraphe, que $\partial F/\partial \beta_{rs} = 0$.

C) On obtient, dans ce cas, les dérivées premières de l'énergie en annulant d^2F et les dérivées secondes en annulant d^3F . Calculons $\partial \varepsilon_j'/\partial \alpha_r$ et $\partial^2 \varepsilon_j'/\partial \alpha_r^2$ en tenant compte du fait que toutes les expressions considérées sont du premier degré en α_r et que $\partial F/\partial \varepsilon$ et $\partial F/\partial \alpha_r$ sont nuls.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \alpha_r^2} = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon \partial \alpha_r} \right] \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} + \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \alpha_r^2}.$$

La condition $d^2F = 0$ nous donne

$$(12) \quad \frac{\partial \varepsilon_j'}{\partial \alpha_r} = 0,$$

$$(13) \quad \frac{\partial^2 \varepsilon_j''}{\partial \alpha_r} = -2 \frac{\partial^2 F/\partial \varepsilon \partial \alpha_r}{\partial^2 F/\partial \varepsilon^2},$$

$$(14) \quad \frac{\partial^3 F}{\partial \alpha_r^3} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \alpha_r^2} \left[2 \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} + \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon \partial \alpha_r} \right] + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} \right)^3 \frac{\partial^3 F}{\partial \varepsilon^3} + 3 \frac{\partial^3 F}{\partial \varepsilon^2 \partial \alpha_r} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} \right)^2.$$

Pour $\partial^2 \varepsilon_j'/\partial \alpha_r^2$ nous obtenons, en rappelant que $\partial \varepsilon_j'/\partial \alpha_r = 0$ et en supposant $\partial^2 F/\partial \varepsilon \partial \alpha_r \neq 0$,

$$(15) \quad \frac{\partial^2 \varepsilon_j'}{\partial \alpha_r^2} = 0.$$

En rappelant que pour ε_j'' on a

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon \partial \alpha_r} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r},$$

l'annulation de l'expression (14) nous donne

$$(16) \quad \frac{\partial^2 \varepsilon_j''}{\partial \alpha_r^2} = -\frac{2}{3} \frac{\frac{\partial^3 F}{\partial \varepsilon^3} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha_r} \right)^2 + 3 \frac{\partial^3 F}{\partial \varepsilon^2 \partial \alpha_r}}{\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon^2}}.$$

Calculons $\partial \varepsilon/\partial \beta_{rs}$. Comme $\partial F/\partial \varepsilon = \partial F/\partial \beta_{rs} = 0$, on a

$$(17) \quad \frac{\partial \varepsilon_j' + \partial \varepsilon_j}{\partial \beta_{rs}} = -2 \left[\frac{\partial^2 F/\partial \varepsilon \partial \beta_{rs}}{\partial^2 F/\partial \varepsilon^2} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_j}.$$

4. Exemple de calcul. Cas du benzène. — On a $\beta_{12} = \beta_{23} = \dots = \beta = 1$.

$$\frac{\alpha_1 - \varepsilon}{\beta} = y_1, \dots, \frac{\alpha_6 - \varepsilon}{\beta} = y_6, \quad y_1 = y_2 = \dots = y_6 = y.$$

On a, évidemment,

$$\partial F / \partial \alpha_1 = \partial F / \partial y_1.$$

Ecrivons l'équation séculaire de façon à faire apparaître y_1 et β_{12} :

$$F = y_1 y^5 - 4 y_1 y^3 - \beta_{12}^2 y^4 - y^4 + 3 \beta_{12}^2 y^2 + 3 y^2 + 3 y_1 y - 2 \beta_{12} - \beta_{12}^2 - 1,$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_1} = y^5 - 4 y^3 + 3 y, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon \partial \alpha_1} = -(5 y^4 - 12 y^2 + 3),$$

$$\frac{\partial^3 F}{\partial^2 \varepsilon \partial \alpha_1} = 20 y^3 - 24 y, \quad \frac{\partial F}{\partial \beta_{12}} = -2(y^4 - 3 y^2 + 2),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon \partial \beta_{12}} = 4 y (2 y^2 - 3), \quad \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = -6 \frac{\partial F}{\partial \alpha_1},$$

$$\frac{\partial^3 F}{\partial \varepsilon^2} = -6 \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha_1 \partial \varepsilon}, \quad \frac{\partial^3 F}{\partial \varepsilon^3} = -6 \frac{\partial^3 F}{\partial \varepsilon^2 \partial \alpha_1}.$$

Les grandeurs calculées ci-après sont présentées sous forme de sommes de deux termes, le premier obtenu par application des formules (9), (10), (11) à la racine simple $y = -2$, le second en appliquant les formules (13), (16), (17) à la racine double $y = -1$:

$$q_1 = 2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{3} \right) = 1,$$

$$\pi_{1,2} = 2 (0,162 + 0,037) = 0,4, \quad p_{1,2} = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} = \frac{2}{3}.$$

2. Procédés de calcul de déterminants particuliers. — 1. Par complication. —

Considérons le déterminant symétrique représenté par la figure 21a. Tous les éléments diagonaux sont égaux à y , tous les éléments non diagonaux sont égaux à a .

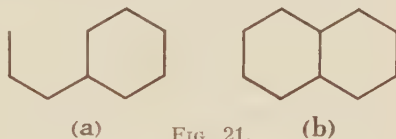


FIG. 21.

On effectuera ce calcul en désignant par x l'élément diagonal qui correspond au sommet ajouté et en attribuant la même valeur x aux éléments diagonaux des sommets symétriques, les autres éléments gardant leurs valeurs primitives.

L'expression obtenue pour le déterminant correspondant à la figure 21b étant $F(x, y)$, celle qui correspond à la figure 21a sera $(1/4) [\partial F(x, y) / \partial x]$ pour $x = y$.

2. Par décomposition. — A) LA FIGURE REPRÉSENTANT LE DÉTERMINANT SYMÉTRIQUE SE DÉCOMPOSE EN DEUX FIGURES AYANT UN SOMMET COMMUN. — Considérons le déterminant représenté par la figure 22. Cette figure AB se compose de deux figures A et B quelconques ayant un sommet commun S. Nous utiliserons les notations suivantes :

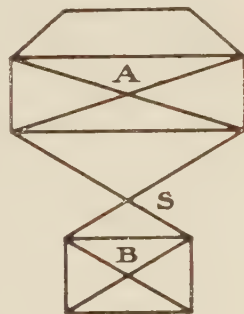


FIG. 22.

- $|AB|$ déterminant représenté par la figure complète,
- $|A|$ déterminant représenté par la figure A seule,
- $|B|$ déterminant représenté par la figure B seule,
- $|A_S|$ déterminant représenté par la figure A après suppression du sommet S,

$|B_S|$ déterminant représenté par la figure B après suppression du sommet S,
 y_S l'élément diagonal d'indice S,

a un élément non diagonal quelconque de la figure A, dont un indice est S,

b un élément non diagonal quelconque de la figure B, dont un indice est S.

Chaque terme du développement de AB est caractérisé par tous les indices, en particulier l'indice S. Ce dernier peut intervenir de trois façons :

l'un des facteurs est un élément a ,

l'un des facteurs est un élément b ,

l'un des facteurs est y_S .

Considérons l'expression $|A||B_S| + |B||A_S|$. Les termes de la première catégorie se trouvent dans $|A||B_S|$, ceux de la deuxième catégorie dans $|B||A_S|$.

Quant aux termes de la troisième catégorie, ils figurent dans chacune des deux expressions. Il faut donc les retrancher, la somme de ces termes étant $y_S|A_S||B_S|$.

On a donc

$$(18) \quad |AB| = |A||B_S| + |B||A_S| - y_S|A_S||B_S|.$$

Cas particulier. $|A| = |B|$. On a, dans ce cas,

$$(19) \quad |AB| = 2|A||A_S| - y_S|A_S|^2,$$

résultat obtenu par le procédé usuel de considération de symétrie.

Exemple. — Considérons le déterminant symétrique représenté par la figure 23.

Tous les éléments diagonaux ont la même valeur y , tous les éléments non diagonaux sont égaux à 1.

$$|A| = y^5 - 5y^3 + 5y + 2, \quad |A_S| = y^4 - 3y^2 + 1,$$

$$|B| = y^4 - 4y^2, \quad |B_S| = y^3 - 2y.$$

En appliquant la relation (18), on a

$$|AB| = y^8 - 9y^6 + 21y^4 + 2y^3 - 12y^2 - 4y,$$

expression obtenue également par la méthode directe.

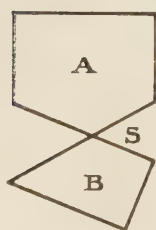


FIG. 23.

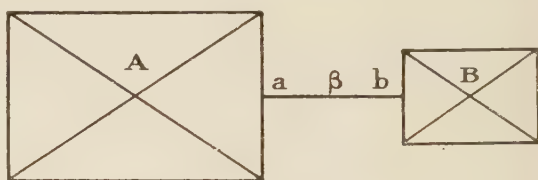


FIG. 24.

B) LES FIGURES REPRÉSENTANT LE DÉTERMINANT SYMÉTRIQUE SE COMPOSENT DE DEUX FIGURES LIÉES PAR UN SEGMENT. — Nous utiliserons les notations suivantes (fig. 24) :

β est l'élément du déterminant représenté par le segment joignant les deux figures A et B,

$|AB|$ est le déterminant représenté par la figure complète,

$|A|$ est le déterminant représenté par la figure A seule,

$|B|$ est le déterminant représenté par la figure B seule.

Soient a et b les deux indices de l'élément β , a étant l'indice de son sommet commun avec la figure A , b celui de son sommet commun avec la figure B .

$|A_\beta|$ est le déterminant représenté par la figure obtenue en supprimant dans la figure A le sommet a .

$|B_\beta|$ est le déterminant représenté par la figure obtenue en supprimant dans la figure B le sommet b .

Les termes de l'expression de $|AB|$ se divisent en deux groupes :

Premier groupe. — Dans chaque terme de ce groupe, l'indice a sera représenté par un élément de la figure A , l'indice b ne pourra être représenté que par un élément de la figure B . La somme de ces termes sera $|A||B|$.

Deuxième groupe. — Les indices a et b interviennent par l'élément β . La somme de ces termes sera $-\beta^2 |A_\beta| |B_\beta|$.

On a donc

$$(20) \quad |AB| = |A| |B| - \beta^2 |A_\beta| |B_\beta|.$$

Cas particulier. $|A| = |B|$.

$$(21) \quad |AB| = |A|^2 - \beta^2 |A_\beta|^2,$$

relation obtenue également par le procédé usuel de considération de symétrie.

C) LA FIGURE REPRÉSENTANT LE DÉTERMINANT EST COMPOSÉE DE DEUX FIGURES A ET B LIÉES UNIQUEMENT PAR DEUX SEGMENTS ab ET $a'b'$, LES POINTS a ET a' ÉTANT DES SOMMETS DE A , b ET b' DES SOMMETS DE B (fig. 25). — Désignons par β , γ , δ , ϵ les éléments représentés respectivement par ab , $a'b'$, aa' et bb' . Nous utiliserons la notation générale suivante.

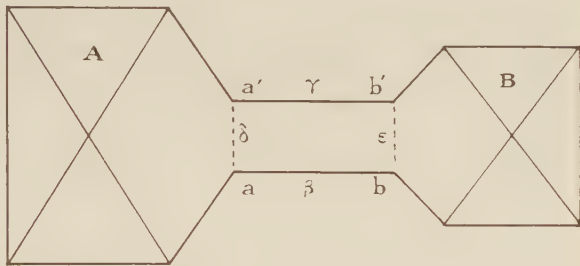


FIG. 25.

Soit $|K|$ un déterminant représenté par la figure K , soit μ un élément représenté par un segment de K ; $|K_\mu|$ désignera le déterminant représenté par la figure obtenue à partir de K en supprimant dans cette dernière le segment représentant μ .

Si μ est un élément représenté par un segment n'ayant qu'une extrémité dans la figure K , $|K_\mu|$ sera le déterminant représenté par la figure obtenue à partir de K en supprimant dans cette dernière le sommet commun avec le segment représenté par μ . Nous désignerons par $|AB|$ le déterminant représenté par la figure complète, par $|A|$ le déterminant représenté par la figure A seule, par $|B|$ le déterminant représenté par la figure B seule.

Étudions d'abord les termes comprenant comme facteurs β et γ au premier degré. Ils sont représentés par des figures contenant un polygone dont deux côtés sont respectivement ab et $a'b'$.

Remarque. — Il n'existe aucun terme contenant l'un des deux éléments β ou γ seul au premier degré, car on ne peut pas tracer de ligne brisée fermée dans la figure ne contenant qu'un seul des deux segments qui représentent ces éléments.

Considérons, d'autre part, un terme de $|A|$ représenté par une figure I contenant un polygone dont un des côtés est aa' , d'autre part un terme de $|B|$ représenté par une figure II dont un des côtés est bb' . Si dans l'ensemble des deux figures nous remplaçons aa' et bb' par ab et $a'b'$ nous obtenons une figure III représentant l'une des expressions cherchées. Cette expression s'obtient en multipliant par $\beta\gamma/\delta\varepsilon$ le produit des deux termes représentés par les figures I et II.

Etudions le coefficient de l'expression obtenue. Nous distinguons plusieurs cas suivant que les segments aa' et bb' figurent ou non sous forme de p_2 ou sous forme de p_m avec $m > 2$.

Premier cas. — Les deux segments figurent sous forme de p_2 . Dans notre opération, nous avons remplacé deux p_2 par un p_m avec $m > 2$. Il faut donc multiplier l'expression obtenue par 2.

Deuxième cas. — L'un des deux segments figure sous forme de p_2 . Nous avons remplacé un p_m avec $m > 2$ par un $p_{m'}$, avec $m' > 2$. Le coefficient est 1.

Troisième cas. — Aucun des deux segments ne figure sous forme de p_2 . Nous remplaçons deux polygones p_m avec $m > 2$ par un polygone $p_{m'}$ avec $m' > 2$, ce qui entraîne le remplacement du coefficient 4 par le coefficient 2. Le coefficient de l'expression sera $1/2$.

Etudions le signe de l'expression représentée par la figure III. Pour passer de l'ensemble des figures I et II à la figure III, nous supprimons dans chacune des figures I et II respectivement un polygone dont le nombre de côtés est s_I ou s_{II} et nous remplaçons les deux polygones par un seul dont le nombre de côtés est $s_I + s_{II}$. Les différents cas qui peuvent se présenter sont résumés dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

Parités des nombres de côtés des polygones supprimés	Signe du produit des deux facteurs représentés par ces polygones	Parité de $s_I + s_{II}$	Signe du facteur représenté par le nouveau polygone
les mêmes différentes	+ —	pair impair	— +

Conclusion. — En passant du produit des termes représentés par les figures I et II à l'expression représentée par la figure III, il faut changer le signe.

Effectuons le calcul des expressions cherchées, $|A|$ étant une expression du second degré par rapport à δ , la somme des termes de $|A|$ contenant δ peut s'écrire sous la forme $M\delta + M'\delta^2$.

De même, la somme des termes de $|B|$ contenant ε peut se mettre sous la forme $N\varepsilon + N'\varepsilon^2$.

La somme des termes du déterminant $|AB|$ représentés par des figures contenant un polygone dont deux côtés sont respectivement ab et $a'b'$ sera donc

$$(22) \quad - \left[\frac{1}{2} MN \beta\gamma + M'N \delta\beta\gamma + N'M \varepsilon\beta\gamma + 2 M'N' \delta\varepsilon\beta\gamma \right].$$

En appliquant les résultats du paragraphe VI.2, nous avons

$$M = \frac{|A| - |A_\delta|}{\delta} + \delta |A_{\beta\gamma}|, \quad M' = -|A_{\beta\gamma}|,$$

$$N = \frac{|B| - |B_\varepsilon|}{\varepsilon} + \varepsilon |B_{\beta\gamma}|, \quad N' = -|B_{\beta\gamma}|.$$

Calcul de l'expression de $|AB|$. — Les différents termes se divisent en 5 groupes :
Premier groupe. — Termes ne contenant ni β , ni γ . Leur somme est égale à

$$|A| |B|.$$

Deuxième groupe. — Termes contenant β^2 sans contenir γ . Leur somme est

$$-\beta^2 |A_\beta| |B_\beta|.$$

Troisième groupe. — Termes contenant γ^2 sans contenir β . Leur somme est

$$-\gamma^2 |A_\gamma| |B_\gamma|.$$

Quatrième groupe. — Termes contenant β^2 et γ^2 . Leur somme est

$$+ \beta^2 \gamma^2 |A_{\beta\gamma}| |B_{\beta\gamma}|.$$

Cinquième groupe. — Termes contenant le produit $\beta\gamma$ (en rappelant que si l'un des deux facteurs figure au premier degré, l'autre γ figure aussi au premier degré). Leur somme est donnée par l'expression (22) qui s'écrit, en remplaçant M , N , M' et N' par leurs valeurs,

$$\begin{aligned} & -\beta\gamma \left[\frac{1}{2} \left(\frac{|A| - |A_\delta|}{\delta} + \delta |A_{\beta\gamma}| \right) \left(\frac{|B| - |B_\varepsilon|}{\varepsilon} + \varepsilon |B_{\beta\gamma}| \right) - \right. \\ & - \varepsilon |B_{\beta\gamma}| \left(\frac{|A| - |A_\delta|}{\delta} + \delta |A_{\beta\gamma}| \right) - \\ & \left. - \delta |A_{\beta\gamma}| \left(\frac{|B| - |B_\varepsilon|}{\varepsilon} + \varepsilon |B_{\beta\gamma}| \right) + 2 |A_{\beta\gamma}| |B_{\beta\gamma}| \delta \varepsilon \right]. \end{aligned}$$

On obtient donc le résultat suivant :

$$\begin{aligned} |AB| = & |A| |B| - \beta^2 |A_\beta| |B_\beta| - \gamma^2 |A_\gamma| |B_\gamma| + \beta^2 \gamma^2 |A_{\beta\gamma}| |B_{\beta\gamma}| - \\ & - \beta\gamma \left[\frac{1}{2} \left(\frac{|A| - |A_\delta|}{\delta} + \delta |A_{\beta\gamma}| \right) \left(\frac{|B| - |B_\varepsilon|}{\varepsilon} + \varepsilon |B_{\beta\gamma}| \right) - \right. \\ & - \varepsilon |B_{\beta\gamma}| \left(\frac{|A| - |A_\delta|}{\delta} + \delta |A_{\beta\gamma}| \right) - \\ & \left. - \delta |A_{\beta\gamma}| \left(\frac{|B| - |B_\varepsilon|}{\varepsilon} + \varepsilon |B_{\beta\gamma}| \right) + 2 |A_{\beta\gamma}| |B_{\beta\gamma}| \delta \varepsilon \right]. \end{aligned}$$

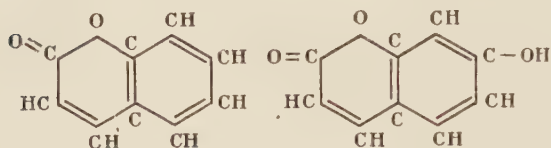
Remarque importante. — Les éléments ε et δ interviennent obligatoirement dans le calcul des différents déterminants. Si ces éléments sont nuls on les annule dans l'expression finale.

VIII. Etude de la coumarine [12] et de l'ombelliférone

1. **Intérêt de l'étude.** — La coumarine (fig. 26a), formée d'un cycle aromatique et d'un hétérocycle (δ-lactone αβ éthylnique), présente de nombreuses interactions.

V. M. Thakor & N. M. Shah [13] ont tenté d'expliquer la réactivité des diverses positions libres et l'influence des substituants. L'importance biologique et pharmacologique des dérivés coumariniques justifiait de faire une étude plus précise de la coumarine.

Nous étudierons également l'hydroxy-8-coumarine ou ombelliférone (fig. 26b) dont P. Duquéniois & E. Greib [14] ont montré l'intérêt comme antibiotique.



(a)

(b)

FIG. 26.

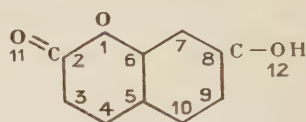


FIG. 27.

2. **Base de l'étude théorique.** — Nous avons utilisé la méthode des orbitales moléculaires en négligeant les intégrales de recouvrement. La figure 27 montre la nature du système de numérotation que nous avons adopté pour les besoins du calcul. On notera qu'il diffère de la numérotation habituelle.

Les paramètres ont été choisis d'après les calculs de L. E. Orgel, T. L. Cothrell, W. Dick & L. E. Sutton [15].

Pour tous les atomes de carbone, on a adopté le même terme coulombien α . Pour les autres atomes, les termes coulombiens sont les suivants :

atomes 1 et 12,	$\alpha + 3,2 \beta$,
atome 2	$\alpha + 0,52 \beta$,
atome 6	$\alpha + 0,32 \beta$,
atome 11	$\alpha + 2 \beta$,

β étant l'intégrale de résonance correspondant à la liaison entre deux atomes de carbone voisins. Nous prenons $\beta = 1$.

Les intégrales de résonance différant de l'unité ont été prises égales à 1,4. Ce sont celles qui correspondent aux liaisons 1-2, 1-6, 2-11, 8-12.

3. Etude des déterminants séculaires. — 1. Figures représentatives. —

Désignons par y l'élément diagonal correspondant à un atome de carbone.

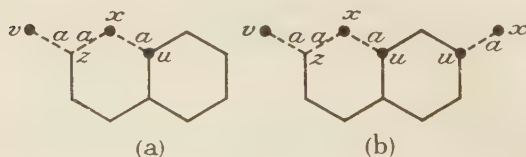


FIG. 28.

$$\begin{aligned} x &= y + 3,2 & , & & z &= y + 0,52 & , \\ u &= y + 0,32 & , & & v &= y + 2. \end{aligned}$$

La figure 28 représente les déterminants séculaires des substances dont nous nous proposons l'étude. Chaque sommet est

désigné par l'élément diagonal qu'il représente. Les segments en trait plein représentent les éléments non diagonaux égaux à l'unité, les segments en pointillé les éléments non diagonaux égaux à a , avec $a = 1,4$.

La figure 28a représente le déterminant C de la coumarine, la figure 28b représente le déterminant O de l'ombelliférone.

Convention. — Si nous désignons un déterminant par une lettre M nous conviendrons de désigner par la notation M_r , r étant un nombre, le déterminant obtenu en supprimant dans le déterminant M tous les éléments caractérisés par l'indice r .

Nous définirons d'une manière analogue les déterminants $M_{r,s}$, r et s étant des nombres.

Rappelons que les indices sont fixés par la figure 27.

2. **Calcul et étude des expressions.** — A) EXPRESSION DE C_{11} . — Le déterminant C_{11} est représenté par la figure 29.

Son expression est la suivante :

$$(xz u - z a^2 - u a^2) (y^7 - 6 y^5 + 10 y^3 - 4 y) - xz (2 y^6 - 9 y^4 + 12 y^2 - 4) - xu (y^6 - 5 y^4 + 6 y^2 - 1) + x (2 y^5 - 7 y^3 + 6 y) + a^2 (3 y^6 - 16 y^4 + 24 y^2 - 9).$$

Désignons par des lettres majuscules les différents polynômes en y qui apparaissent. Soit

$$\begin{aligned} A &= y^7 - 6 y^5 + 10 y^3 - 4 y, \\ B &= 2 y^6 - 9 y^4 + 12 y^2 - 4, \\ D &= y^6 - 5 y^4 + 6 y^2 - 1, \\ E &= 2 y^5 - 7 y^3 + 6 y, \\ F &= 3 y^6 - 16 y^4 + 24 y^2 - 9. \end{aligned}$$

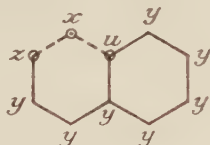


FIG. 29.

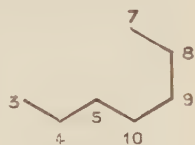


FIG. 30.

Ces polynômes sont les expressions de déterminants qu'on peut représenter par des figures ; par exemple, A est représenté par la figure 30.

La considération de ces figures permet d'effectuer rapidement le calcul des dérivées par rapport aux éléments diagonaux correspondant aux atomes de carbone. On obtient ainsi le tableau XIX.

TABLEAU XIX

Colonne 1	Colonne 2
$A_3 = y^6 - 5 y^4 + 6 y^2 - 1$	$A_{3,8} = y^5 - 3 y^3 + 3 y$
$A_4 = y^6 - 4 y^4 + 3 y^2$	$A_{4,8} = y^5 - 2 y^3$
$A_5 = y^6 - 4 y^4 + 4 y^2 - 1$	$A_{5,8} = y^5 - 2 y^3 + y$
$A_7 = y^6 - 5 y^4 + 6 y^2 - 1$	$A_{7,8} = y^5 - 4 y^3 + 3 y$
$A_8 = y^6 - 4 y^4 + 3 y^2$	
$A_9 = y^6 - 4 y^4 + 4 y^2 - 1$	$A_{9,8} = y^5 - 3 y^3 + y$
$A_{10} = y^6 - 4 y^4 + 4 y^2$	$A_{10,8} = y^5 - 2 y^3$

On constate que la somme des expressions de la colonne 2 de ce tableau est égale à dA_8/dy ce qui constitue une vérification de l'exactitude du calcul.

B) EXPRESSION DE C . — On obtient facilement

$$C = v C_{11} - (a^2 x u - a^4) A + a^2 x B.$$

En effet, les termes se divisent en plusieurs catégories :

1° ceux qui contiennent l'élément diagonal v . Leur somme est, évidemment, égale à $v C_{11}$;

2° ceux qui contiennent comme p_2 l'élément 2-11. Leur coefficient est celui de z dans l'expression C_{11} (changée de signe puisque a^2 représente un p_2 qui est négatif).

En remplaçant toutes les lettres par leurs valeurs numériques ou leurs expressions fonctions de y , nous obtenons l'équation séculaire de la coumarine :

$$y^{11} + 6,04 y^{10} - 3,9456 y^9 - 63,3456 y^8 - 21,188 y^7 + 226,3536 y^6 + 109,9552 y^5 - 342,752 y^4 - 145,02 y^3 + 217,3024 y^2 + 58,9728 y - 45,008 = 0.$$

C) DÉRIVÉES DE C PAR RAPPORT AUX ÉLÉMENTS DIAGONAUX. — Nous distinguons deux cas :

1° L'élément diagonal a un indice r compris entre 3 et 10. On refait le même calcul que pour l'obtention de C , en remplaçant A, B, D, E, F par A_r, B_r, D_r, E_r, F_r .

2° Pour les autres éléments diagonaux le calcul est facile car C est une expression du premier degré par rapport à x, v, z et u . On aura soin de remplacer à la fin du calcul ces lettres par leurs valeurs en fonction de y .

Vérification des résultats. — La somme des expressions ainsi obtenues doit être égale à $dC(y)/dy$, $C(y)$ étant le premier membre de l'équation séculaire de la coumarine.

D) DÉRIVÉES DE C PAR RAPPORT A L'ÉLÉMENT DIAGONAL D'INDICE 8 ET UN ÉLÉMENT DIAGONAL D'INDICE r , AVEC $r \neq 8$. — Nous avons procédé d'une façon analogue pour établir ces expressions et nous avons obtenu des expressions dont la somme était égale à $dC_s(y)/dy$, $C_s(y)$ étant l'expression obtenue pour C_s après avoir remplacé tous les termes par leurs valeurs en fonction de y .

E) EXPRESSION DE O ET DE SES DÉRIVÉES PAR RAPPORT A CERTAINS ÉLÉMENTS DIAGONAUX. — On a

$$(23) O = x(C + 0,32 C_8) - 1,96 C_8, \quad (24) O_r = x(C_r + 0,32 C_{8,r}) - 1,96 C_{8,r}.$$

Nous avons ainsi obtenu les relations suivantes :

a) Equation séculaire de l'ombelliférone.

$$(25) y^{13} + 9,56 y^{11} + 16,3792 y^{10} - 82,2475 y^9 - 238,4775 y^8 + 199,1489 y^7 + 899,2772 y^6 - 96,6649 y^5 - 1346,5996 y^4 - 136,666 y^3 + 813,4816 y^2 + 106,0966 y - 150,016 = 0.$$

b) Expression des dérivées intéressant notre étude.

$$O_8(y) = y^{11} + 9,56 y^{10} + 18,3792 y^9 - 63,6462 y^8 - 201,4994 y^7 + 97,4905 y^6 + 554,8867 y^5 - 12,3086 y^4 - 554,3652 y^3 - 33,1665 y^2 + 172,0607 y - 5,1662,$$

$$O_4(y) = y^{11} + 9,56 y^{10} + 18,3792 y^9 - 63,1262 y^8 - 198,7186 y^7 + 100,7168 y^6 + 566,0997 y^5 + 23,3847 y^4 - 602,4833 y^3 - 153,7010 y^2 + 215,9616 y + 81,92,$$

$$O_7(y) = y^{11} + 9,56 y^{10} + 18,379 2 y^9 - 63,766 2 y^8 - 201,712 2 y^7 + \\ + 101,989 y^6 + 568,817 2 y^5 - 7,581 3 y^4 - 559,018 1 y^3 - \\ - 21,670 7 y^2 + 164,231 4 y - 14,256 6 ,$$

$$O_8(y) = y^{11} + 9,56 y^{10} + 18,379 2 y^9 - 63,446 2 y^8 - 200,715 4 y^7 + \\ + 96,993 y^6 + 554,175 4 y^5 + 5,810 2 y^4 - 531,47 y^3 - \\ - 51,666 1 y^2 + 133,307 3 y - 5,166 2 ,$$

$$O_{10}(y) = y^{11} + 9,56 y^{10} + 18,379 2 y^9 - 63,126 2 y^8 - 198,718 6 y^7 + \\ + 100,916 8 y^6 + 564,963 7 y^5 + 19,488 8 y^4 - 570,819 4 y^3 - \\ - 80,823 1 y^2 + 179,046 4 y + 20,48 .$$

4. **Résultats.** — 1. **Coumarine.** — A) La résolution de l'équation séculaire fut effectuée par le calculateur électronique du Centre National de Calcul électronique. Nous avons utilisé la méthode classique pour calculer les charges et les indices de liaison. Les résultats sont donnés par le diagramme de la figure 31.

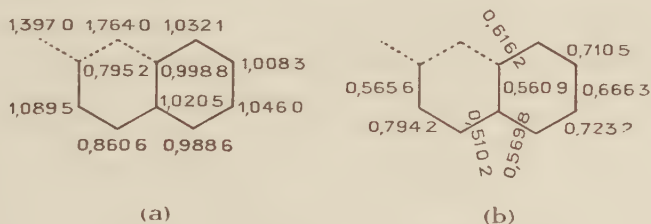


FIG. 31. — a) Diagramme des charges ; b) diagramme des indices de liaison.

B) COMPARAISON AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — a) La nitration et la sulfonation se font sur l'atome 9 [16, 17]. C'est, en effet, l'atome du noyau aromatique portant la plus grande charge.

b) L'oxydation par les persulfates se fait également sur l'atome 9 [18]. Le mécanisme de cette réaction est inconnu. Le résultat s'expliquerait si l'on supposait l'intervention d'ions positifs.

c) L'hydrogénation des liaisons éthyléniques est très difficile, même en présence de palladium ; elle se fait sur la liaison 3-4 [18]. Cette liaison possède, en effet, le plus grand indice de liaison.

d) NaOH ouvre le cycle entre 1 et 2 [18]. On peut comprendre ce fait en admettant que les ions Na^+ et OH^- viennent réagir sur les sommets respectivement les plus négatif et positif, soit en 1 et 2.

C) AMINATION. — L'amination ne se fait jamais directement. Toutes les amines signalées dans la littérature ont été préparées par réduction de dérivés nitrés correspondants [19, 20].

2. **Ombelliférone.** — A) RÉSULTATS NUMÉRIQUES. — L'équation séculaire a été résolue par le calculateur électronique du Centre National de Calcul électronique. Comme les seuls résultats numériques intéressants sont les charges des atomes de carbone de même type, c'est-à-dire les atomes d'indice r avec $r = 3$,

4, 7, 9 et 10, nous avons pu nous dispenser d'utiliser la méthode classique conduisant à des calculs assez compliqués et nous avons appliqué la relation

$$q_r = -2 \sum_j \left[\frac{\partial F / \partial \alpha_r}{\partial F / \partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_j}$$

qui devient, dans le cas de l'ombelliférone,

$$q_r = 2 \sum_{j=1}^8 \left[\frac{O_r}{dO/dy} \right]_{y=y_j},$$

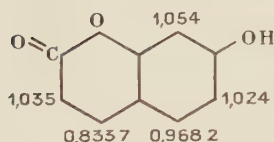


FIG. 32.

dO/dy est la dérivée du premier membre de l'équation (23) par rapport à y ; O_r est l'une des expressions du système (24); y_j est l'une des solutions négatives de l'équation (25).

Le calcul numérique a été effectué par le calculateur électronique du Centre National de Calcul électronique. Les résultats sont donnés par le diagramme de la figure 32.

B) COMPARAISON A L'EXPÉRIENCE. — La nitration se fait en 7 et 9 [21]. Or l'atome 7 est caractérisé par la plus forte charge négative. L'atome de carbone 3 occupant le second rang ne fait pas partie d'un noyau aromatique. On explique ainsi très bien que le second atome de carbone sur lequel porte la nitration est l'atome 9 dont la charge négative est légèrement inférieure à celle de l'atome 3.

IX. Influence des intégrales de recouvrement dans l'étude des composés organiques

1. But de l'étude ⁽¹⁾. — La méthode l. c. a. o. est basée sur l'hypothèse fondamentale suivante : chaque fonction d'onde ψ est une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques φ_r (r étant le numéro de l'atome),

$$\psi = \sum_r c_r \varphi_r,$$

la sommation sur r s'appliquant à tous les atomes 1, ..., n du squelette. Une orbitale particulière est notée de la façon suivante :

$$\psi_j = \sum_r c_{jr} \varphi_r.$$

Chaque orbitale est ainsi caractérisée par une série de coefficients c_{jr} que l'on trouve en résolvant une équation séculaire qui contient, outre les coefficients c_r et les énergies ε de chaque orbitale, trois séries de constantes qui sont, r et s étant les numéros des atomes,

les termes coulombiens $\alpha_r = \int \varphi_r H \varphi_r d\tau,$

les intégrales de résonance $\gamma_{rs} = \int \varphi_r H \varphi_s d\tau,$

⁽¹⁾ L'exposé des principes est extrait du Dictionnaire des grandeurs descriptives des molécules selon la mécanique ondulatoire, éd. King'Coll., London et Centre de Chimie théorique, Paris, t. 1.

les intégrales de recouvrement $S_{rs} = \int \varphi_r \varphi_s \, d\nu$,

H étant l'opérateur hamiltonien fonction d'un seul électron.

Le déterminant séculaire se présente sous la forme suivante :

$$\Delta(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \alpha_1 - \varepsilon & \gamma_{12} - \varepsilon S_{12} & \dots & \gamma_{1n} - \varepsilon S_{1n} \\ \gamma_{12} - \varepsilon S_{12} & \alpha_2 - \varepsilon & \dots & \gamma_{2n} - \varepsilon S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \gamma_{1n} - \varepsilon S_{1n} & \gamma_{2n} - \varepsilon S_{2n} & \dots & \alpha_n - \varepsilon \end{vmatrix}.$$

La résolution de l'équation séculaire $\Delta(\varepsilon) = 0$ permet de calculer les niveaux d'énergie $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_j, \dots, \varepsilon_n$.

Dans le cas des hydrocarbures alternants à n atomes de carbone, seuls les $n/2$ niveaux inférieurs sont occupés chacun par une paire d'électrons si la molécule est dans son état fondamental. La résolution du système d'équations linéaires homogènes

$$(\alpha_1 - \varepsilon) c_{j1} + (\gamma_{12} - \varepsilon S_{12}) c_{j2} + \dots + (\gamma_{1n} - \varepsilon S_{1n}) c_{jn} = 0,$$

$$\dots$$

$$(\gamma_{1n} - \varepsilon S_{1n}) c_{j1} + (\gamma_{2n} - \varepsilon S_{2n}) c_{j2} + \dots + (\alpha_n - \varepsilon) c_{jn} = 0,$$

associé à la condition de normalisation

$$\int \psi^2 \, d\nu = 1$$

qui entraîne

$$\sum_r c_{jr}^2 + 2 \sum_{rs} c_{jr} c_{js} S_{rs} = 1,$$

permet de calculer les coefficients c_{jr} qui conduisent au calcul de la contribution des électrons π aux grandeurs caractérisant les atomes de la molécule.

Cas particulier. — Tous les α_r sont égaux, $\alpha_r = \alpha_s = \dots = \alpha$.

En posant $\beta_{rs} = \gamma_{rs} - S_{rs}\alpha$ le déterminant séculaire peut s'écrire

$$\Delta(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta_{12} + S_{12}(\alpha - \varepsilon) & \dots & \beta_{1n} + S_{1n}(\alpha - \varepsilon) \\ \beta_{12} + S_{12}(\alpha - \varepsilon) & \alpha - \varepsilon & \dots & \beta_{2n} + S_{2n}(\alpha - \varepsilon) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{1n} + S_{1n}(\alpha - \varepsilon) & \beta_{2n} + S_{2n}(\alpha - \varepsilon) & \dots & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix}.$$

La grande difficulté consiste dans le calcul de l'expression du déterminant séculaire. Aussi a-t-on proposé plusieurs méthodes de simplification. Celle qui est adoptée dans la plupart des cas est due à Hückel [22, 23]. Elle est basée sur les conventions suivantes :

- 1° dans le cas des hydrocarbures conjugués, tous les α sont égaux ;
- 2° tous les S sont nuls ;
- 3° les seuls γ non nuls sont ceux qui correspondent à deux atomes voisins ;
- 4° tous les γ non nuls sont égaux.

L'application de ces conventions supprime de nombreux éléments du déterminant et le simplifie considérablement. Mais les intégrales de recouvrement

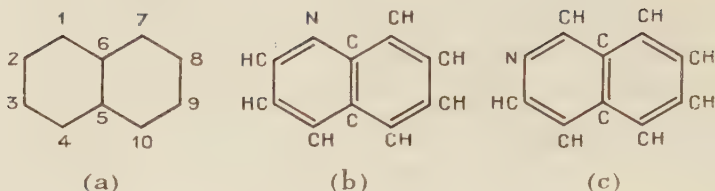


Fig. 33. — a) Squelette naphthalénique, numéros des atomes ; b) quinoléine ; c) isoquinoléine.

n'étant pas négligeables, il nous a paru utile d'étudier quelques corps en tenant compte de ces grandeurs et de comparer les résultats à ceux obtenus en appliquant les simplifications de Hückel.

Les substances que nous avons étudiées sont le naphthalène, la quinoléine et l'isoquinoléine, substances dont la formule chimique présente le même squelette, le squelette naphthalénique (fig. 33).

2. Paramètres utilisés. — 1. Cas du naphthalène. — A) Nous avons adopté comme distances interatomiques les valeurs suivantes :

1° pour deux atomes en position ortho 1,4 Å (elle varie entre 1,36 et 1,42 Å [24]) ;

2° pour deux atomes en position méta 2,4 Å ;

3° pour deux atomes en position para 2,8 Å.

B) Tous les α sont égaux.

C) L'intégrale de recouvrement S_{rs} relative aux deux atomes de carbone d'indices r et s se déduit de leur distance d'après l'étude de Parr & Crawford [25]. Les valeurs sont les suivantes, en prenant pour unité le β_{rs} relatif à deux atomes de carbone en ortho :

1° pour deux atomes en position ortho, $S_{rs} = 0,26$;

2° pour deux atomes en position méta, $S_{rs} = 0,04$;

3° pour deux atomes en position para, $S_{rs} = 0,02$.

4° Si l'on considère des distances supérieures à 2,8 Å, on constate que S_{rs} diminue très rapidement, de sorte que pour deux atomes n'entrant pas dans les catégories précédentes, l'intégrale de recouvrement est négligeable.

D) Nous admettons avec Mulliken [26] que les β_{rs} sont proportionnels aux S_{rs} et, d'après les résultats précédents, nous posons $S_{rs}/\beta_{rs} = 0,26$.

2. Quinoléine et isoquinoléine. — On passe du naphthalène à la quinoléine et à l'isoquinoléine en remplaçant un groupement CH par un atome N. Une telle substitution effectuée dans la molécule de benzène conduit à la pyridine dont l'étude théorique a été faite par Mmes Odiot & Roux [27]. Leur étude a conduit ces auteurs aux résultats suivants, lorsqu'on remplace un atome de carbone par un atome d'azote, résultats que nous utiliserons dans notre travail.

A) Toutes les grandeurs caractérisant un atome C ou une liaison C-C restent inchangées.

B) Le terme coulombien α_N relatif à l'atome N est donné par la relation $\alpha_N = \alpha + 0,75$, α étant le terme coulombien relatif à un atome de carbone.

C) Les β_{rs} ne sont pas modifiés.

D) Soit S_{rs} l'intégrale de recouvrement de deux atomes de carbone. Si l'on remplace l'un de ces atomes par un atome d'azote, cette intégrale prend la valeur S'_{rs} donnée par la relation $S'_{rs}/S_{rs} = 5/7$.

E) La formule complète donnant la charge d'un atome d'indice r est [28]

$$q_r = \sum_j [c_{jr}^2 + 2 \sum_{s \neq r} c_{jr} c_{js} S_{rs} \omega_r^s].$$

Si les atomes sont identiques $\omega_r^s = \omega_s^r = 1/2$. Si r est un atome d'azote et s un atome de carbone, on a $\omega_r^s = 0,411$ 4. Si r est un atome de carbone et s un atome d'azote, on a $\omega_r^s = 0,588$ 6.

3. **Etude des déterminants séculaires. Forme des déterminants.** — A) NAPHTALÈNE. — Le naphthalène est un carbure d'hydrogène. Pour un tel carbure les termes coulombiens des différents atomes sont supposés égaux à α et, en posant $\alpha - \varepsilon = y$, nous avons vu que le déterminant séculaire pouvait s'écrire sous la forme suivante :

$$\Delta' = \begin{vmatrix} y & \beta_{12} + S_{12}y & \dots & \beta_{1n} + S_{1n}y \\ \beta_{12} + S_{12}y & y & \dots & \beta_{2n} + S_{2n}y \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{1n} + S_{1n}y & \beta_{2n} + S_{2n}y & \dots & y \end{vmatrix}.$$

En appliquant la relation $S_{rs}/\beta_{rs} = 0,26$, ce déterminant peut s'écrire

$$\Delta'' = \begin{vmatrix} y & \beta_{12}(1 + 0,26 y) & \dots & \beta_{1n}(1 + 0,26 y) \\ \beta_{12}(1 + 0,26 y) & y & \dots & \beta_{2n}(1 + 0,26 y) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{1n}(1 + 0,26 y) & \beta_{2n}(1 + 0,26 y) & \dots & y \end{vmatrix}.$$

On obtient un déterminant équivalent Δ''' en divisant tous les éléments par $1 + 0,26 y$. On a, en posant $x = y/(1 + 0,26 y)$,

$$\Delta''' = \begin{vmatrix} x & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{12} & x & \dots & \beta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{1n} & \beta_{2n} & \dots & x \end{vmatrix}.$$

Dans le cas du naphthalène, nous appliquons les résultats du paragraphe IX.2.1. β peut prendre trois valeurs, soit a pour deux atomes en position ortho, b pour deux atomes en position méta, c pour deux atomes en position para.

Rappelons les valeurs numériques adoptées pour ces grandeurs :

$$a = 1, \quad b = \frac{0,04}{0,26} = 0,153 \ 85, \quad c = \frac{0,02}{0,26} = 0,076 \ 92.$$

Le déterminant séculaire du naphthalène est donc le suivant :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	x	a	b	c	b	a	b			
2	a	x	a	b	c	b				
3	b	a	x	a	b	c				
4	c	b	a	x	a	b				b
5	b	c	b	a	x	a	b	c	b	a
6	a	b	c	b	a	x	a	b	c	b
7	b				b	a	x	a	b	c
8					c	b	a	x	a	b
9					b	c	b	a	x	a
10				b	a	b	c	b	a	x

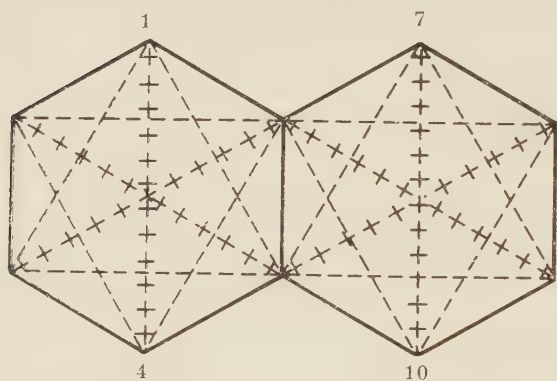


FIG. 34. — Chaque sommet représente x ,
chaque segment — un élément a ,
chaque segment - - - - - un élément b ,
chaque segment + + + + + un élément c .

Erratum : les segments 1-7 et 4-10 sont aussi des éléments b .

Ce déterminant est représenté par la figure 34.

B) QUINOLÉINE. — En adoptant nos règles sur le choix des paramètres, on constate qu'en passant du naphthalène à la quinoléine, la forme et la figure représentative du déterminant sont les mêmes. Les seules modifications sont les valeurs numériques des éléments contenant l'indice 1 (indice de l'atome C remplacé par un atome N).

Si nous prenons le déterminant du naphthalène sous la forme Δ'' les modifications sont les suivantes :

1° l'élément diagonal y d'indice 1 devient $y + 0,75$;

2° un élément non diagonal β_{rs} ($1 + 0,26 y$) dont l'un des indices est 1, devient

$$\beta_{rs} \left[1 + \frac{5}{7} 0,26 (y + 0,375) \right].$$

En passant à la forme Δ''' on obtient, tous calculs faits,

1° pour l'élément diagonal d'indice 1,

$$x' = 0,805 x + 0,75 ;$$

2° pour l'élément non diagonal dont l'un des indices est 1, la valeur $k\beta$ avec $k = 1,069\ 64 - 0,092\ 4 x$.

Le déterminant séculaire de la quinoléine se présente donc sous la forme suivante :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	x'	ka	kb	kc	kb	ka	kb			
2	ka	x	a	b	c	b				
3	kb	a	x	a	b	c				
4	kc	b	a	x	b	c				
5	kb	c	b	b	x	a	b	c	b	a
6	ka	b	c	c	a	x	a	b	c	b
7	kb				b	a	x	a	b	c
8					c	b	a	x	a	b
9					b	c	b	a	x	a
10				b	a	b	c	b	a	x

On obtient d'une façon analogue le déterminant séculaire de l'isoquinoléine à partir de celui du naphthalène.

4. Calcul des expressions des déterminants. — 1. *Etude du déterminant du naphthalène.* — A) Nous avons calculé l'expression du déterminant du naphthalène en appliquant la méthode des polygones.

L'expression est un polynôme en x dont les coefficients sont des sommes de termes fonctions de a , b et c . Chaque terme est représenté par une figure.

Nous avons étudié l'ensemble de ces figures que nous avons classées par catégories. Voici un extrait (tableau XX) des résultats, permettant de déterminer le coefficient de x^3 .

TABLEAU XX. — Polygones caractérisant le coefficient x^3

	p_7	$p_3(p_2)_2$	$p_5 \Gamma_2$	$p_4 \Gamma_3$	Total
abc^5		60	8		+ 104 abc^5
ab^5c	236	216	328	52	+ 40 ab^5c
ab^3c^3	164	176	116	44	+ 272 ab^3c^3
$a^2b^3c^2$	408	84	326	248	— 660 $a^2b^3c^2$
a^2b^5	242	238	262	28	+ 324 a^2b^5
a^2bc^4	18	16	88		— 108 a^2bc^4
a^3b^3c	464	312	384	300	— 416 a^3b^3c
a^3bc^3	92	168	40	28	+ 328 a^3bc^3
a^4b^3	142	240	320	120	— 356 a^4b^3
a^4bc^2	78	76	196	76	— 388 a^4bc^2
a^5bc	36	156	156	40	— 88 a^5bc
a^6b	8	140	40		+ 216 a^6b
b^3c^4	6	4	52		— 84 b^3c^4
b^5c^2	74	40	94	4	+ 24 b^5c^2
b^7		70	14	12	+ 64 b^7

Le coefficient de x^3 est représenté par la somme des expressions de la dernière colonne.

B) Le déterminant du naphthalène peut se calculer d'une façon bien plus simple. La molécule admettant deux axes de symétrie, on sait qu'on peut décomposer le déterminant du dixième ordre du naphthalène en un produit de quatre déterminants, deux du troisième ordre et deux du second ordre. Ce calcul nous a permis de vérifier les résultats précédents.

2. Passage de l'expression du déterminant du naphthalène à celle du déterminant de la quinoléine. — Chaque terme de la forme Ax^p du développement du déterminant du naphthalène comprend un ou deux facteurs caractérisés par l'indice 1. Les termes se divisent en deux catégories :

- 1° l'indice 1 caractérise un terme diagonal x ;
- 2° l'indice 1 caractérise deux facteurs du produit A .

Les termes de la première catégorie se transforment de la façon suivante :

$$Ax^p \text{ devient } Ax'x^{p-1} = A (0,805 x + 0,75) x^{p-1} .$$

Les termes de la seconde catégorie se transforment comme suit :

$$Ax^p \text{ devient } k^2 Ax^p = (1,144 1 - 0,197 67 x + 0,008 538 x^2) Ax^p .$$

Le problème du calcul de l'expression du déterminant revient donc simplement à repérer les termes du développement du déterminant du naphthalène contenant comme facteur l'élément diagonal d'indice 1.

Remarque 1. — Le problème se pose de la même façon si l'on cherche l'équation séculaire de la molécule obtenue en supprimant dans la molécule du naphthalène l'atome d'indice 1. Les seuls termes du développement du déterminant du naphthalène qui subsistent sont les termes de la première catégorie. Ils subissent la transformation $Ax^p \rightarrow Ax^{p-1}$.

Remarque 2. — Nous ne parlerons pas du calcul du déterminant séculaire de l'isoquinoléine qui se fait d'une façon analogue.

3. Exécution des calculs. — A) Nous avons calculé l'équation séculaire des molécules hétéroatomiques en utilisant la méthode de repérage direct. La durée du calcul était de deux ans. Nous avons mis trois mois pour résoudre les équations et calculer les grandeurs caractéristiques des molécules. Ce calcul a été effectué sans utilisation de machine.

B) C'est après avoir achevé ce long calcul que nous avons trouvé la méthode de repérage des éléments en utilisant les axes de symétrie. Cette méthode a été exposée au paragraphe VI.1.2. Elle nous a permis d'obtenir l'ensemble des déterminants séculaires en une semaine. Le calcul a été effectué de la façon suivante.

Les deux axes de symétrie de la molécule permettent de classer les atomes en trois groupes. A deux atomes d'un même groupe correspondent des éléments diagonaux égaux. A deux atomes de deux groupes différents correspondent des éléments diagonaux différents.

Comme l'indique la figure 35 nous faisons correspondre à tous les atomes en

position α l'élément diagonal X , à tous les atomes en position β l'élément diagonal Z et à tous les atomes en position γ l'élément diagonal V , les éléments non diagonaux étant remplacés par leurs valeurs numériques. Un tel déterminant peut se décomposer en un produit de quatre déterminants d'ordres respectifs 3, 3, 2 et 2. Le calcul est très facile et conduit à l'expression développée plus loin et que nous désignerons par $F(X, Z, V)$.

L'équation séculaire du naphthalène s'obtient de la façon suivante. Dans l'expression $F(X, Z, V)$ posons $X = x, Z = x, V = x$.

$$F(X, Z, V) \begin{pmatrix} X = x \\ Z = x \\ V = x \end{pmatrix} = N(x).$$

L'équation séculaire du naphthalène est $N(x) = 0$.

L'expression du déterminant séculaire de la molécule est, après suppression de l'atome 1,

$$\frac{1}{4} \frac{dF(X, Z, V)}{dX} \begin{pmatrix} X = x \\ Z = x \\ V = x \end{pmatrix} = P(x).$$

Le coefficient $1/4$ provient du fait que le groupe comprend 4 atomes.

L'équation conduisant au calcul de la contribution des électrons π à la barrière de potentiel de l'atome 1 de la molécule de naphthalène est $P(x) = 0$.

L'équation séculaire de la quinoléine s'obtient de la façon suivante. L'équation séculaire du naphthalène peut se décomposer :

$$N(x) = \begin{cases} x P(x) [= \text{somme des termes dont un facteur est} \\ \text{l'élément diagonal de l'atome 1}] \\ + N(x) - x P(x). \end{cases}$$

L'équation séculaire $Q(x)$ de la quinoléine est donc

$$(0,805 x + 0,75) P(x) + (1,144 1 - 0,197 67 x + 0,008 538 x^2) [N(x) - x P(x)] = 0.$$

4. Résultats. — A) DÉVELOPPEMENT DE $F(X, Z, V)$.

$$\begin{aligned} & X^4 V^2 Z^4 - (0,051 94 X^2 V^2 Z^4 + 4,094 68 X^3 Z^3 V^2 + 4,094 68 X^3 Z^4 V + 2 X^4 Z^2 V^2 + \\ & + X^4 Z^4 + 0,118 28 X^4 Z^3 V) + 0,094 64 X^2 Z^3 V^2 + 0,724 61 X^3 Z^4 V + \\ & + 1,230 8 X^3 Z^2 V^2 + 1,230 8 X^3 Z^4 + 1,449 22 X^3 Z^3 V + 0,094 64 X^4 Z^2 V + \\ & + 0,094 64 X^4 Z^3 + 0,121 16 X V^2 Z^3 + 0,092 04 X V Z^4 + 5,901 44 X^2 V^2 Z^2 + \\ & + 11,902 46 X^2 V Z^3 + 3,270 12 X^3 Z^3 + 3,367 73 X^2 Z^4 + 7,515 06 X^3 V Z^2 + \\ & + 4,094 68 X^3 V Z + 0,118 36 X^4 V Z + X^4 V^2 + 1,882 92 X^4 Z^2 + 0,000 32 V^2 Z^4 - \\ & - 8(0,028 781 4 X V^2 Z^2 + 0,197 483 9 X V Z^3 + 0,139 086 7 X Z^4 + 0,589 852 X^2 Z^3 + \\ & + 0,978 268 1 X^2 V Z^2 + 0,326 810 6 X^2 V^2 Z + 0,214 490 6 X^3 V Z + 0,153 846 4 X^3 V^2 + \\ & + 0,332 051 6 X^3 Z^2 + 0,011 834 6 X^4 V + 0,011 834 6 X^4 Z + 0,000 210 1 V^2 Z^3 + \\ & + 0,001 187 8 Z^4 V) - \\ & - 8(1,327 750 2 X V Z^2 + 0,415 144 7 X V^2 Z + 0,814 385 3 X Z^3 + 0,158 992 2 X^2 V^2 + \\ & + 1,520 277 2 X^2 Z^2 + 1,158 088 3 X^2 V Z + 0,389 971 5 X^3 V + 0,371 509 5 X^3 Z + \\ & + 0,110 364 4 X^4 + 0,015 463 8 V Z^3 + 0,008 667 8 V^2 Z^2 - 0,008 142 6 Z^4) + \end{aligned}$$

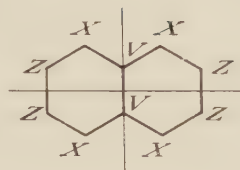


FIG. 35.

$$\begin{aligned}
& + 8(1,331\,853\,9\,XZ^2 + 0,891\,598\,7\,XVZ + 0,126\,972\,2\,XV^2 + 0,460\,784\,6\,X^2V + \\
& + 0,541\,137\,2\,X^2Z + 0,144\,968\,5\,X^3 + 0,161\,567\,0\,Z^3 + 0,131\,984\,8\,Z^2V + \\
& + 0,016\,662\,1\,ZV^2) + \\
& + 8(0,817\,467\,6\,X^2 + 0,197\,649\,9\,XV + 1,451\,621\,4\,XZ + 0,205\,201\,3\,X^2 + \\
& + 0,307\,966\,5\,ZV + 0,074\,528\,6\,V^2) - 6,009\,24\,X - 3,689\,60\,Z - \\
& - 0,451\,76\,V - 4,273\,8.
\end{aligned}$$

B) EQUATIONS SÉCULAIRES DÉDUITES DE $F(X, Z, V)$ PAR LES TRANSFORMATIONS INDIQUÉES AU PARAGRAPHE IX. 4. 3. — a) *Equation séculaire du naphthalène.*

$$\begin{aligned}
N(x) = & x^{10} - 11,366\,78\,x^8 + 4,919\,35\,x^7 + 39,266\,29\,x^6 - 23,885\,907\,x^5 - \\
& - 50,259\,778\,4\,x^4 + 30,460\,232\,x^3 + 24,436\,282\,4\,x^2 - 10,150\,6\,x - 4,273\,8 = 0.
\end{aligned}$$

Le long calcul effectué en appliquant la méthode des polygones nous avait donné le développement suivant :

$$\begin{aligned}
x^{10} - & 11,367\,x^8 + 4,919\,3\,x^7 + 39,266\,x^6 - 23,884\,x^5 - 50,257\,5\,x^4 + 30,460\,6\,x^3 + \\
& + 24,436\,x^2 - 10,150\,51\,x - 4,273\,8,
\end{aligned}$$

ce qui, en raison du nombre énorme d'opérations effectuées, est très satisfaisant.

b) *Equations séculaires conduisant au calcul des contributions des électrons π aux barrières de potentiel des atomes de naphthalène.* — Pour l'atome 1, le premier membre de l'équation est

$$\frac{1}{4} \frac{dF(X, Z, V)}{dX} (X = x, \quad Z = x, \quad V = x),$$

soit

$$\begin{aligned}
x^9 - & 9,286\,x^7 + 3,532\,x^6 + 24,8\,x^5 - 12,703\,x^4 - 21,916\,x^3 + 9,578\,x^2 + \\
& + 6,569\,x - 1,502\,3 = 0.
\end{aligned}$$

Pour l'atome 2, le premier membre de l'équation est

$$\frac{1}{4} \frac{dF(X, Z, V)}{dZ} (X = x, \quad Z = x, \quad V = x),$$

soit

$$\begin{aligned}
x^9 - & 9,313\,6\,x^7 + 3,847\,1\,x^6 + 23,633\,x^5 - 12,308\,6\,x^4 - 20,23\,x^3 + \\
& + 9,724\,x^2 + 4,34\,x - 0,922\,4 = 0.
\end{aligned}$$

Pour l'atome 6, le premier membre de l'équation est

$$\frac{1}{2} \frac{dF(X, Z, V)}{dV} (X = x, \quad Z = x, \quad V = x),$$

soit

$$\begin{aligned}
x^9 - & 8,260\,4\,x^7 + 2,507\,x^6 + 20,932\,x^5 - 9,686\,x^4 - 16,228\,x^3 + 7,087\,x^2 + \\
& + 2,619\,x - 0,225\,9 = 0.
\end{aligned}$$

c) *Equations séculaires de la quinoléine et de l'isoquinoléine.* — Pour la quinoléine, nous avons obtenu l'équation

$$\begin{aligned}
& 0,787\,27\,x^{10} + 1,172\,39\,x^9 - 10,005\,55\,x^8 - 5,491\,6\,x^7 + 41,126\,7\,x^6 + \\
& + 1,359\,x^5 - 63,570\,4\,x^4 + 11,558\,4\,x^3 + 34,55\,x^2 - 5,332\,42\,x - 6,015\,5 = 0.
\end{aligned}$$

Pour l'isoquinoléine, l'équation obtenue était la suivante :

$$0,787\,475\,x^{10} + 1,165\,02\,x^9 - 9,925\,3\,x^8 - 5,848\,9\,x^7 + 41,822\,x^6 + 0,682\,6\,x^5 - \\ - 63,798\,8\,x^4 - 12,33\,x^3 + 35,565\,8\,x^2 - 7,200\,5\,x - 5,581\,46 = 0.$$

d) *Equations séculaires conduisant au calcul de la contribution des électrons π aux barrières de potentiel des atomes de la quinoléine et de l'isoquinoléine.* — α) *Position du problème.* — Considérons le cas de la quinoléine, l'hétéroatome N se trouvant en position 1. Nous nous proposons de calculer les barrières de potentiel de 7 atomes de carbone intéressants du point de vue chimique.

Considérons l'atome de carbone d'indice r . Il s'agit de trouver l'équation séculaire de la molécule obtenue en supprimant dans la molécule de quinoléine l'atome d'indice r .

Le développement du déterminant séculaire N du naphthalène peut être considéré comme la somme de quatre expressions,

$$N = A + B + C + D.$$

A est la somme des termes contenant l'élément diagonal x_1 sans contenir x_r , B est la somme des termes contenant l'élément diagonal x_r sans contenir x_1 , C est la somme des termes contenant x_1 et x_r , D est la somme des termes ne contenant ni x_1 ni x_r .

On montre facilement que l'expression cherchée est

$$\frac{1}{x} (0,805\,x + 0,75)\,C + B (1,144\,1 - 0,197\,67 + 0,008\,538\,x^2).$$

Comme on connaît $B + C$ le problème revient à calculer C , somme des termes contenant les facteurs des éléments diagonaux d'indices 1 et r . Parmi les méthodes utilisées, seule la méthode de repérage directe pouvait s'appliquer. Mais, comme il s'agissait de trouver 14 équations (7 pour la quinoléine et 7 pour l'isoquinoléine), le problème s'avérait d'une complexité telle que nous allions abandonner sa résolution au moment où nous avons trouvé la méthode d'étude des configurations, exposée au chapitre V, dont l'application nous fournissait d'emblée les expressions nécessaires pour former les équations séculaires cherchées. Nous sommes arrivé aux équations suivantes, équations qui furent résolues par le calculateur électronique du Centre National de la Recherche Scientifique.

β) *Equations obtenues.* — Pour la quinoléine.

$$\text{Numéro de l'atome 2 : } 0,795\,8\,x^9 + 0,969\,1\,x^8 - 7,955\,x^7 - 4,053\,3\,x^6 + 24,176\,6\,x^5 + \\ + 3,589\,1\,x^4 - 26,306\,7\,x^3 + 0,646\,1\,x^2 + 7,099\,3\,x + 0,757\,2 = 0,$$

$$\text{numéro de l'atome 3 : } 0,787\,5\,x^9 + 1,164\,6\,x^8 - 8,295\,8\,x^7 - 4,394\,6\,x^6 + 26,505\,8\,x^5 - \\ - 0,558\,8\,x^4 - 26,519\,5\,x^3 + 5,829\,5\,x^2 + 6,200\,4\,x - 1,064\,3 = 0,$$

$$\text{numéro de l'atome 4 : } 0,787\,3\,x^9 + 1,170\,44\,x^8 - 8,343\,6\,x^7 - 4,354\,6\,x^6 + 26,903\,x^5 - \\ - 0,313\,1\,x^4 - 26,227\,x^3 + 1,755\,2\,x^2 + 8,293\,5\,x + 0,373\,7 = 0,$$

$$\text{numéro de l'atome 7 : } 0,787\,5\,x^9 + 1,165\,04\,x^8 - 8,29\,x^7 - 4,519\,1\,x^6 + 26,816\,9\,x^5 + \\ + 0,925\,x^4 - 29,247\,6\,x^3 + 4,845\,2\,x^2 + 9,176\,9\,x - 1,778\,5 = 0,$$

$$\text{numéro de l'atome 8 : } 0,787\,27\,x^9 + 1,172\,4\,x^8 - 8,388\,3\,x^7 - 3,952\,0\,x^6 + \\ + 25,622\,3\,x^5 + 0,414\,3\,x^4 - 26,250\,7\,x^3 + 4,431\,8\,x^2 + 6,418\,7\,x - 0,556\,6 = 0,$$

numéro de l'atome 9 : $0,787\,27\,x^9 + 1,172\,4\,x^8 - 8,388\,6\,x^7 - 3,938\,7\,x^6 +$
 $+ 25,477\,4\,x^5 + 0,867\,2\,x^4 - 27,038\,1\,x^3 + 5,019\,1\,x^2 + 6,846\,x - 1,180\,4 = 0,$

numéro de l'atome 10 : $0,787\,29\,x^9 + 1,172\,01\,x^8 - 8,368\,8\,x^7 - 4,180\,9\,x^6 +$
 $+ 26,208\,5\,x^5 + 1,460\,4\,x^4 - 28,739\,4\,x^3 + 3,688\,1\,x^2 + 9,166\,1\,x - 1,299\,3 = 0.$

Pour l'isoquinoléine.

Numéro de l'atome 1 : $0,796\,01\,x^9 + 0,961\,723\,x^8 - 7,855\,8\,x^7 - 4,651\,7\,x^6 +$
 $+ 25,569\,2\,x^5 + 3,508\,2\,x^4 - 28,420\,2\,x^3 + 0,034\,5\,x^2 + 9,763\,2\,x + 0,093\,8 = 0,$

numéro de l'atome 3 : $0,796\,11\,x^9 + 0,961\,7\,x^8 - 7,875\,1\,x^7 - 4,399\,1\,x^6 +$
 $+ 24,780\,5\,x^5 + 3,127\,7\,x^4 - 26,819\,6\,x^3 + 1,480\,9\,x^2 + 8,327\,1\,x - 0,939\,6 = 0,$

numéro de l'atome 4 : $0,787\,677\,x^9 + 1,157\,27\,x^8 - 8,196\,6\,x^7 - 4,996\,7\,x^6 +$
 $+ 28,097\,3\,x^5 - 0,822\,8\,x^4 - 28,400\,5\,x^3 + 5,217\,9\,x^2 + 8,864\,4\,x - 1,727\,7 = 0,$

numéro de l'atome 7 : $0,787\,475\,x^9 + 1,165\,03\,x^8 - 8,289\,x^7 - 4,545\,6\,x^6 +$
 $+ 27,016\,7\,x^5 + 0,294\,5\,x^4 - 28,133\,9\,x^3 + 3,820\,5\,x^2 + 9,082\,6\,x - 1,22 = 0,$

numéro de l'atome 8 : $0,787\,478\,x^9 + 1,165\,01\,x^8 - 8,308\,x^7 - 4,304\,5\,x^6 +$
 $+ 26,279\,2\,x^5 - 0,274\,3\,x^4 - 26,453\,4\,x^3 + 5,124\,8\,x^2 + 6,850\,3\,x - 1,196\,9 = 0,$

numéro de l'atome 9 : $0,787\,475\,x^9 + 1,165\,01\,x^8 - 8,308\,x^7 - 4,304\,4\,x^6 +$
 $+ 26,274\,3\,x^5 - 0,223\,4\,x^4 - 26,686\,6\,x^3 + 5,797\,7\,x^2 + 5,834\,1\,x - 0,413\,9 = 0,$

numéro de l'atome 10 : $0,787\,5\,x^9 + 1,165\,0\,x^8 - 8,291\,6\,x^7 - 4,532\,5\,x^6 +$
 $+ 26,871\,9\,x^5 + 0,841\,0\,x^4 - 28,920\,8\,x^3 + 4,408\,x^2 + 9,51\,x - 1,843\,8 = 0.$

5. **Résultats.** — 1. **Remarques préliminaires.** — Les formules utilisées sont les suivantes [28] :

pour les charges,

$$q_r = \sum_j \left[c_r^2 + 2 \sum_t c_r c_t S_{rt} \omega_r^t \right];$$

pour les indices de liaison [29],

$$p_{rs} = 2 \sum_j \left[\sum_t (c_r c_t S_{rt} \omega_r^t + c_s c_t S_{st} \omega_s^t) \right].$$

Les contributions des électrons π aux barrières de potentiel ont été calculées par la méthode de Wheland [33]. La valence libre J_r de l'atome r a été calculée en utilisant la relation [30]

$$J_r = 1,682 - \sum S_{rt} S_{rt}.$$

Nous rappelons également les résultats obtenus pour la pyridine.

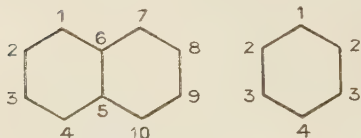


FIG. 36.

Tous les résultats ont été comparés à ceux obtenus en utilisant l'approximation de Hückel, les diagrammes des molécules hétéroatomiques ayant été calculés en choisissant comme terme coulombien de l'azote [27] $\alpha_N = \alpha_C + 0,75\,\gamma$.

2. Les diagrammes. — A) CHARGES.

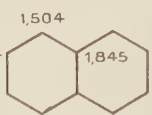
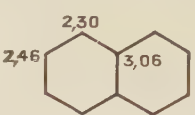
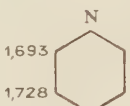
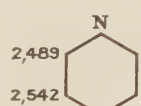
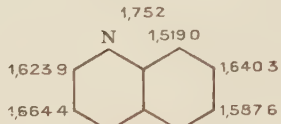
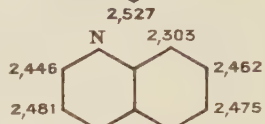
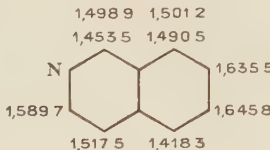
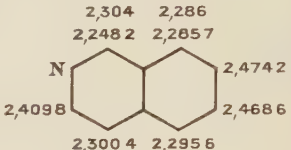
Substance	Calcul complet	Calcul avec approximation de Hückel
Naphtalène.....		
Pyridine		
Quinoléine.....		
Isoquinoléine		

B) CONTRIBUTION DES ÉLECTRONS π AUX BARRIÈRES DE POTENTIEL DES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION SUR LES CARBONES. — ⁽²⁾ a) *Cas des réactifs électrophiles.*

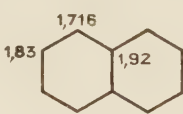
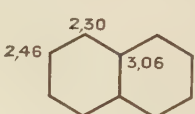
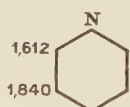
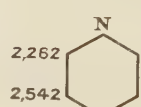
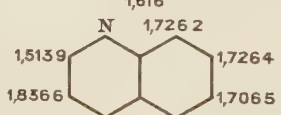
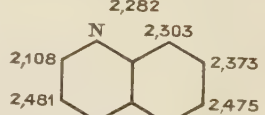
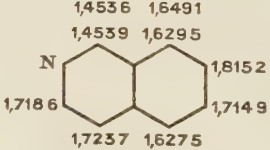
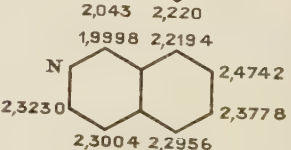
Substance	Sans approximation de Hückel	Avec approximation de Hückel
Naphtalène.....		
Pyridine		
Quinoléine		
Isoquinoléine		

⁽²⁾ Les valeurs indiquées pour le naphtalène sans approximation de Hückel rectifient celles qui ont été indiquées par l'auteur [34].

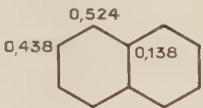
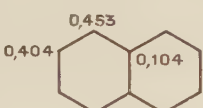
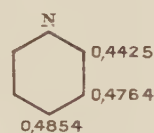
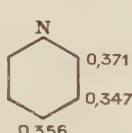
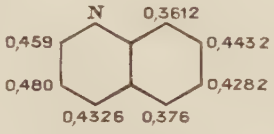
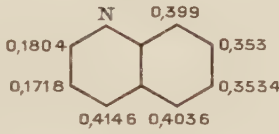
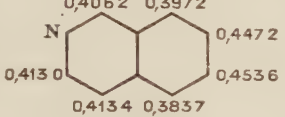
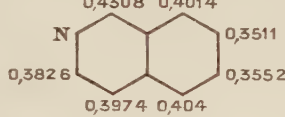
b) *Cas des réactifs radicalaires.*

Substance	Sans approximation de Hückel	Avec approximation de Hückel
Naphtalène.....		
Pyridine		
Quinoléine		
Isoquinoléine		

c) *Cas des réactifs nucléophiles.*

Substance	Sans approximation de Hückel	Avec approximation de Hückel
Naphtalène.....		
Pyridine		
Quinoléine		
Isoquinoléine		

C) INDICES DE VALENCE LIBRE.

Substance	Sans approximation de Hückel	Avec approximation de Hückel
Naphtalène.....		
Pyridine		
Quinoléine		
Isoquinoléine		

3. *Tableaux de classification des grandeurs.* — Dans chaque molécule, nous ne considérerons que les atomes de carbone de même type, c'est-à-dire liés chacun au même nombre d'autres atomes. Les valeurs de chaque grandeur sont affectées d'un numéro qui correspond à la classification par ordre croissant. Chaque tableau comporte trois colonnes. Dans la première, on indique le numéro de l'atome, dans la seconde le numéro de classement d'après le calcul effectué sans tenir compte de l'approximation de Hückel et dans la troisième colonne l'ordre de classement résultant du calcul effectué en tenant compte de cette approximation.

Les atomes sont numérotés comme l'indique la figure 36.

L'azote se trouve en position 1 dans les cas de la pyridine et de la quinoléine, en position 2 dans le cas de l'isoquinoléine.

A) TABLEAU DES CHARGES.

a) Pyridine

b) Quinoléine

c) Isoquinoléine

Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3
2	1	1	2	1	1	1	1	1
3	3	3	3	7	6	3	2	2
4	2	2	4	2	2	4	7	5
			7	6	7	7	4	4
			8	4	3	8	6	6
			9	5	5	9	3	3
			10	3	4	10	5	7

B) BARRIÈRES DE POTENTIEL ÉLECTROPHILES.

a) *Pyridine*b) *Quinoléine*c) *Isoquinoléine*

Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3
2	2	2	2	7	7	1	5	5
3	1	1	3	4	4	3	6	5 bis
4	3	3	4	5	6	4	2	2
			7	1	1	7	3	3
			8	6	5	8	4	4
			9	3	3	9	7	7
			10	2	2	10	1	1

C) BARRIÈRES DE POTENTIEL RADICALAIRES.

a) *Pyridine*b) *Quinoléine*c) *Isoquinoléine*

Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3
2	1	1	2	5	4	1	2	1
3	2	3	3	7	7	3	5	5
4	3	2	4	1	2 bis	4	4	4
			7	3	2	7	3	2
			8	6	5	8	6	6
			9	4	6	9	7	7
			10	2	1	10	1	3

D) BARRIÈRES DE POTENTIEL NUCLÉOPHILES.

a) *Pyridine*b) *Quinoléine*c) *Isoquinoléine*

Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3
2	1	1	2	2	2	1	1	1
3	3	3	3	7	7	3	5	5
4	2	2	4	1	1	4	6	4
			7	5	4	7	3	2
			8	5 bis	5	8	7	7
			9	4	6	9	4	6
			10	3	3	10	2	3

E) INDICES DE VALENCE LIBRE.

a) *Pyridine*b) *Quinoléine*c) *Isoquinoléine*

Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3	Numéro de l'atome	Colonne 2	Colonne 3
2	1	3	2	6	2	1	3	7
3	2	1	3	7	1	3	4	3
4	3	2	4	4	7	4	5	4
			7	1	5	7	2	5
			8	5	3	8	6	1
			9	3	4	9	7	2
			10	2	6	10	1	6

6. **Discussion des résultats.** — 1. **Comparaison des résultats numériques donnés par les deux méthodes.** — Nous désignerons par méthode (A) la méthode de calcul ne tenant pas compte de l'approximation de Hückel, par méthode (B) la méthode tenant compte de cette approximation.

A) NAPHTALÈNE. — L'étude des résultats donne lieu aux observations suivantes :

1° Pour toutes les grandeurs, à l'exception de la charge, l'ordre de classification des atomes est le même dans les deux méthodes.

2° Les charges des atomes évaluées en utilisant la méthode (B) sont égales à l'unité. En utilisant la méthode (A) les charges sont différentes de 1. Notons, cependant, que pour les atomes 1 et 2 cette différence est très légère (de l'ordre de 1/1 000).

3° Au sujet des barrières de potentiel, nous remarquons qu'en utilisant la méthode (B), on obtient mathématiquement pour tous les hydrocarbures le même ordre de classement quel que soit le réactif (électrophile, nucléophile ou radicalaire). Cela tient au fait qu'au composé intermédiaire considéré correspond une équation séculaire de degré impair. L'orbitale la plus élevée occupée par des électrons π est une orbitale zéro. Cette particularité mathématique n'existe plus en utilisant la méthode (A). Cela est d'autant plus remarquable que l'ordre des atomes et des liaisons reste le même dans les deux méthodes.

B) COMPOSÉS HÉTÉROATOMIQUES. — On constate :

1° *Un accord remarquable dans l'ordre de classification des charges.*

a) Les différences relevées dans les résultats donnés par les deux méthodes produisent une modification très faible du rang. Dans le cas de la quinoléine, par exemple, les atomes 3 et 7 intervertissent leurs rangs 7 et 6, les atomes 8 et 10 leurs rangs 3 et 4.

b) Les atomes pour lesquels on constate ces inversions de rang possèdent dans les deux méthodes des charges très voisines, de sorte que la précision du calcul peut intervenir. Le tableau XXI se rapportant au cas précité met ce fait en évidence.

2° *Un accord remarquable dans l'ordre de classification des barrières de potentiel des réactifs électrophiles et nucléophiles*, un peu moins satisfaisant pour les barrières de potentiel des réactifs radicalaires, grandeurs moins importantes.

3° *Par contre, nous notons une discordance complète dans la classification obtenue par les deux méthodes pour les valences libres.*

TABLEAU XXI

Numéro de l'atome	Charge	
	Méthode (A)	Méthode (B)
3	1,024	1,010
7	1,022	1,018
8	0,998	0,979
10	0,992	0,984

2. **Comparaison aux résultats expérimentaux.** — A) NAPHTALÈNE. — On sait que, quel que soit le réactif, c'est l'un des atomes α qui est attaqué en premier lieu. En examinant les résultats de nos calculs, nous constatons :

1° que la considération des charges des atomes α et β (seuls atomes entrant en ligne de compte pour les réactions de substitution) ne les différencie pas dans la méthode (B), que les différences de charges données par la méthode (A) sont négligeables ;

2° que la considération des autres grandeurs confirme les résultats expérimentaux.

B) COMPOSÉS HÉTÉROATOMIQUES. — La comparaison des grandeurs caractérisant la réactivité chimique avec les données expérimentales a été effectuée par Buu Hôï & Daudel [31] et par Sandorfy & Yvan [32].

a) *Nitration et sulfonation.* — α) *Pyridine.* — a) L'expérience indique qu'elles se font en position méta.

b) La charge maximum ainsi que la barrière de potentiel pour réactifs électrophiles au minimum se trouvent en méta dans les deux méthodes.

β) *Quinoléine.* — a) La nitration se fait en 10 et 7.

b) La considération des charges affecte
à l'atome 10 le 5^e rang dans la méthode (A),
à l'atome 10 le 4^e rang dans la méthode (B),
à l'atome 7 le 2^e rang dans la méthode (A),
à l'atome 7 le 1^{er} rang dans la méthode (B).

Le résultat expérimental est plutôt en faveur de la méthode (B).

c) Par contre, la considération des barrières de potentiel électrophiles affecte dans les deux méthodes les deux premiers rangs aux atomes 7 et 10.

γ) *Isoquinoléine.* — a) La nitration se fait en 7 et 10.

b) La considération des charges affecte
à l'atome 7 le 4^e rang dans les deux méthodes,
à l'atome 10 le 3^e rang dans la méthode (A),
à l'atome 10 le 1^{er} rang dans la méthode (B).

Le résultat expérimental est plutôt en faveur de la méthode (B).

c) La considération des barrières de potentiel électrophiles affecte dans les deux méthodes

à l'atome 10 le rang 1,

à l'atome 7 le rang 3.

b) *Amination.* — α) *Pyridine.* — a) L'expérience indique la position ortho.

b) Cette position est également indiquée par la considération des charges et des barrières de potentiel nucléophiles.

β) *Quinoléine.* — a) L'expérience montre qu'elle se fait surtout en 2 et un peu en 4.

b) Les deux méthodes concordent pour attribuer respectivement aux atomes 2 et 4 les rangs 1 et 2, si l'on considère les charges.

c) Les deux méthodes concordent pour attribuer respectivement aux atomes 2 et 4 les rangs 2 et 1, si l'on considère les barrières de potentiel nucléophiles.

γ) *Isoquinoléine.* — a) L'expérience indique la position 1.

b) Les deux méthodes concordent pour indiquer cette position aussi bien lorsqu'on considère les charges que les barrières de potentiel nucléophiles.

c) *Cas des réactifs radicalaires.* — α) L'expérience montre que le chlorure de phényldiazonium agit sur les atomes 2 et 4 dans le cas de la pyridine, sur l'atome 7 dans le cas de la quinoléine.

β) La considération des barrières de potentiel radicalaires est en faveur de la méthode (B). En effet, cette méthode attribue respectivement les rangs 1 et 2 aux atomes 2 et 4 de la pyridine, l'atome 7 de la quinoléine occupe le second rang. La méthode (A) attribue bien à l'atome 2 de la pyridine le 1^{er} rang, mais elle place l'atome 4 au 3^e rang, l'atome 7 de la quinoléine occupant également le 3^e rang.

γ) La considération des valences libres est nettement en faveur de la méthode (B). Les résultats sont les suivants :

Pyridine. — Méthode (A), 4 et 3 ; méthode (B), 2 et 4.

Quinoléine. — L'atome 7 occupe dans la méthode (A) le 7^e rang,
dans la méthode (B) le 3^e rang.

3. *Conclusions.* — A) En général, les données expérimentales confirment les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul en ce qui concerne les réactifs ioniques.

B) Les divergences des résultats comparées aux données expérimentales ne permettent pas de favoriser l'une par rapport à l'autre.

C) Les résultats des deux méthodes sont nettement divergents en ce qui concerne les valences libres et l'expérience se prononce plutôt en faveur de la méthode (B).

RÉFÉRENCES

- [1] I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **229**, 1949, p. 1236.
- [2] C. A. COULSON, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, t. **46**, 1950, p. 202.
- [3] R. GOUARNÉ & I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.* t. **238**, 1954, p. 808.
- [4] I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **243**, 1956, p. 273.
- [5] I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **237**, 1953, p. 1000.
- [6] I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **238**, 1954, p. 348.
- [7] I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **238**, 1954, p. 2422.
- [8] I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **241**, 1955, p. 1464.
- [9] C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **191**, 1947, p. 40.
- [10] J. K. L. MACDONALD, *Phys. Review*, t. **43**, 1933, p. 830.
- [11] L. PAULING & G. W. WHELAND, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **57**, 1939, p. 2086.
- [12] I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **240**, 1955, p. 2534.
- [13] V. M. THAKOR & N. M. SHAH, *Chem. Abstr.*, t. **42**, 1948, p. 4171.
- [14] P. DUQUÉNOIS & E. GREIB, *C. r. Ac. Sc.*, t. **237**, 1953, p. 1354.
- [15] L. E. ORGEL, T. L. COTTHRELL, W. DICK & L. E. SUTTON, *Trans. Faraday Soc.*, t. **47**, 1951, p. 113.
- [16] A. CLAYTON, *Jl chem. Soc.*, t. **97**, 1910, p. 2106.
- [17] R. N. SEN & D. CHAKRAVARTI, *Jl Ind. chem. Soc.*, t. **5**, 1928, p. 433.
- [18] V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, éd. Masson, Paris, 1945, t. **11**, p. 908.
- [19] A. CLAYTON, *Jl chem. Soc.*, t. **97**, 1910, p. 1352.
- [20] D. LIBERMANN, A. DESNOËS & L. HENGL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **232**, 1951, p. 2027.
- [21] A. CLAYTON, *Jl chem. Soc.*, t. **97**, 1910, p. 1401.
- [22] E. HÜCKEL, *Zeits. Physik*, t. **70**, 1931, p. 204.
- [23] E. HÜCKEL, *Zeits. Physik*, t. **76**, 1932, p. 628.
- [24] J. M. ROBERTSON, *Jl chem. Physics*, t. **47**, 1950, p. 47.
- [25] R. G. PARR & B. L. CRAWFORD, *Jl chem. Physics*, t. **16**, 1948, p. 1049.
- [26] R. S. MULLIKEN, *Colloque sur la liaison chimique*, Paris, 1949.
- [27] M^{mes} S. ODIOT & M. ROUX, *Jl Chim. phys.*, t. **50**, 1953, p. 141.
- [28] R. DAUDEL & A. LAFORGUE, *C. r. Ac. Sc.*, t. **233**, 1951, p. 1608.
- [29] A. LAFORGUE & C. VROELANT, *C. r. Ac. Sc.*, t. **207**, 1951, p. 306.
- [30] C. VROELANT & R. DAUDEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. **16**, 1949, p. 306.
- [31] N. P. BUU-HOÏ & R. DAUDEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. **16**, 1949, p. 801.
- [32] C. SANDORFY & P. YVAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. **17**, 1950, p. 131.
- [33] G. W. WHELAND, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. **64**, 1942, p. 900.
- [34] I. SAMUEL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **236**, 1953, p. 2510.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Réactions de substitution des carbures aromatiques : relations entre les grandeurs de chimie théorique et les résultats des mesures

Vu et approuvé :

Paris, le 2 mars 1957

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

